

SÉRIE A, N° 840

N° D'ORDRE :

1639

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul BRAESCO

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

1^{re} THÈSE. — ETUDE DES POINTS DE TRANSFORMATION PAR UNE
MÉTHODE DILATOMÉTRIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *24* Juillet 1920 devant la Commission d'examen.

MM. H. LE CHATELIER. *Président.*

M. GUICHARD.....

A. GUILLET.....

} *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1920

SÉRIE A, N° 840

N° D'ORDRE :

1639

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul BRAESCO

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

1^{re} THÈSE. — ETUDE DES POINTS DE TRANSFORMATION PAR UNE
MÉTHODE DILATOMÉTRIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juillet 1920** devant la Commission d'examen.



MM. H. LE CHATELIER. *Président.*

M. GUICHARD..... } *Examineurs.*

A. GUILLET..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1920

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... F. HOUSSAY, *Prof.* Zoologie.

Profess. honoraires. { P. PUISEUX.
VÉLAIN.
BOUSSINESQ

	LIPPMANN	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
	Y. DELAGE	Zoologie, anatomie, physiologie compar.
	G. BONNIER	Botanique.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique. —
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique rationnelle.
	HAUG.....	Géologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie.
	G. BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
<i>Professeurs</i>	CAULLERY	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	EMILE BOREL	Phys. mathém. et calcul des probabilités.
	MARCHIS	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, anatomie, physiol. comparée.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	ABRAHAM	Physique.
	CARTAN	Calcul différentiel et calcul intégral.
	Cl. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
	MOLLIARD	Physiologie végétale.
	LEBESGUE.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
	GENTIL.....	Géographie physique.
	VESSIOT	Mathématiques générales.
	N.....	Histologie.
	N.....	Physique théorique et Physique céleste.
	LEDUC.....	Physique.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND...	Géologie.
	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
<i>Professeurs-adjoints.</i> {	COTON	Physique.
	LESPIEAU	Chimie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).

Secrétaire..... D. TOMBECK.

A

MONSIEUR HENRY LE CHATELIER

MEMBRE DE L'INSTITUT

Hommage respectueux

ÉTUDE DES POINTS DE TRANSFORMATION PAR UNE MÉTHODE DILATOMÉTRIQUE

Par PAUL BRAESCO

INTRODUCTION

Le présent travail a pour but l'étude, par la méthode dilatométrique des transformations allotropiques de la silice, de quelques cas de changement allotropiques de composés définis ou de solutions solides dans les alliages ainsi que d'autres phénomènes de transformations, plus complexes — combinaisons et décompositions chimiques — qui se manifestent également dans les alliages.

J'ai divisé ce travail en plusieurs chapitres :

1^o Dans le premier, je donne quelques explications sommaires sur l'allotropie et sur la structure des alliages.

2^o Dans le chapitre suivant, je donne une description complète de la méthode de travail et de l'appareil utilisés au cours des recherches que j'ai effectuées.

3^o Dans le troisième chapitre, je décris en détail les expériences faites sur les différentes variétés de silice et les conclusions auxquelles je suis arrivé à ce sujet.

4^o Dans le quatrième et dernier chapitre, j'étudie un certain nombre d'alliages. Je montre dans quelles limites cette méthode peut être utilisée en vue de l'étude des transformations qui se produisent dans les alliages.

Les recherches présentées dans ce travail ont été effectuées au laboratoire de Chimie générale à la Sorbonne.

Je me permets d'exprimer toute ma reconnaissance à mon maître, M. H. Le Chatelier, membre de l'Institut, qui n'a cessé de me prodiguer ses conseils.

A. M. M. Guichard, maître de conférences à la Sorbonne, qui s'est toujours intéressé à mon travail et m'a donné de précieuses indications pour l'exécution de mes expériences, je témoigne ici ma gratitude.

CHAPITRE PREMIER

Allotropie. — On désigne sous le nom d'allotropie la propriété que possèdent certains corps — éléments ou composés définis — de se présenter sous des formes différentes ou variétés allotropiques. Les propriétés physiques : densité, forme cristalline, couleur, etc., varient d'une variété à l'autre, seule la composition chimique ne varie pas. Dans certains cas on peut observer le passage d'une variété à l'autre par simple examen visuel d'un changement de coloration, comme dans le cas de l'iodure de mercure. Le plus souvent la transformation ne s'observe pas aussi facilement et il faut avoir recours à la mesure de l'une des propriétés physiques, convenablement choisie.

Je veux attirer l'attention sur les points suivants. Quand on passe d'une variété stable dans un certain intervalle de températures à la variété stable au-dessus ou au-dessous de l'intervalle considéré, la transformation est accompagnée d'une discontinuité de la propriété physique envisagée. Mais fort souvent la transformation ne se fait pas. Dans ce cas la variété considérée peut exister dans le domaine de la seconde variété ; elle est alors hors d'équilibre. La transformation pour se faire, nécessiterait un temps considérable. Dans le cas de la silice, toutes les variétés peuvent coexister à la température ordinaire et pourtant une seule d'entre elles est stable à cette température. Les transformations ne se font qu'avec une extrême lenteur. Un autre point intéressant, dans le cas

de la silice, c'est que trois de ses quatre variétés allotropiques présentent elles-mêmes des transformations parfaitement réversibles ; l'une d'elles, la tridymite en possède même deux et existe par suite sous trois formes : tridymite- α , tridymite- β , tridymite- γ , chacune de ses formes étant stable dans un intervalle de température donnée.

Les transformations allotropiques ne sont pas seulement une propriété des éléments ou des combinaisons définies comme la silice. Cette propriété se transmet aussi aux solutions solides que ces éléments ou composés définis peuvent former avec d'autres composés ; c'est un cas qui se rencontre assez fréquemment dans les alliages.

Examinons le cas des transformations réversibles, par exemple la transformation de la tridymite- α en tridymite- β . Cette transformation s'observe chaque fois qu'on élève la température jusqu'à 115° environ. Dans tout ce qui suivra le seul facteur physique qui interviendra pour provoquer la transformation sera la température. La pression n'interviendra pas.

Si l'on considère ces transformations du point de vue de la loi des phases, chacune des modifications allotropiques du corps envisagée constitue une phase, et l'on a pour toute température au-dessus du point de transformation un système univariant, conformément à la relation

$$V = c + p - \varphi \quad (1)$$

Dans le cas présent c , nombre des constituants indépendants est égal à 1 puisqu'on n'a qu'un seul corps, la silice ; p , nombre des facteurs physiques est également réduit à 1, seule la température intervenant ; φ , nombre des phases (définies plus haut) est égal à 1 ; on a par suite :

$$V = 1 + 1 - 1 = 1$$

Au moment de la transformation on a les deux phases représentées par les variétés allotropiques α et β en présence.

La relation (1) donne

$$V = 1 + 1 - 2 = 0$$

Et comme la température a été choisie comme variable, la transformation se fait à température constante ; c'est un point invariant. Dans le cas où les deux variétés allotropiques formeraient des solutions solides — cas qui se rencontre dans les alliages — on n'aurait plus qu'une seule phase et il ne se produirait plus de transformation à température constante ; on se trouve de nouveau dans le cas du système univariant.

Au point de vue expérimental la détermination des points invariants se fait de la manière suivante. On fait varier la température et l'on mesure parallèlement la variation d'une autre grandeur, convenablement choisie ; dans ce qui suivra ce sera le volume, ou plus exactement celle de l'un des facteurs qui le déterminent, l'allongement suivant un axe. Cela revient en définitive à mesurer les variations de longueur du corps étudié. En traçant la courbe des variations de longueur en fonction de la température, on aura une courbe continue tant que le système reste uni variant. Au moment de la transformation, le système devient invariant et l'on a une discontinuité de la courbe.

Cette méthode a été employée par Van't Hoff⁽¹⁾ et ses élèves dans un très grand nombre de cas : équilibre sulfate de soude, sulfate de magnésium ; chlorure de potassium, chlorure de magnésium, etc.

Une des premières, sinon la première détermination du point de transformation par une méthode dilatrométrique est celle du soufre prismatique en soufre octaédrique faite par Reicher⁽²⁾.

Reicher opérait de la manière suivante : le soufre était

(¹) VAN'T HOFF. *Berl. Akad. sitz.*, 1897, 487. *Id. Z. f. Phys. Ch.*, XXX, 64, 1895.

(²) REICHER. *Thèse Amsterdam*, 1884. *Id. Rec. trav. chim. P. B.* II, 1884, 246.

introduit dans un thermomètre pourvu d'un réservoir de très grande capacité ; rempli d'acide sulfurique. En élevant la température il notait les changements de volume correspondants. Au moment de la transformation, il y avait accroissement considérable de volume.

L'emploi du thermomètre ne permet pas de monter à de très hautes températures à cause du point d'ébullition toujours relativement peu élevé du liquide employé, de plus il est difficile de trouver un liquide ne réagissant pas sur le corps étudié. Cette difficulté serait insurmontable dans le cas des alliages. La méthode dilatométrique employée au cours du présent travail permet de faire varier la température dans de très grandes limites. Elle est assez sensible pour mettre en évidence de faibles changements de longueur.

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

L'appareil employé pour exécuter les expériences décrites dans les chapitres suivants est celui de M. Chevenard, auquel j'ai fait subir une petite modification pour permettre son emploi dans les cas qui m'intéressaient. Je reviendrai plus loin sur cette modification, après la description de l'appareil original.

Principe de la méthode. — L'appareil enregistreur automatique utilisé est basé sur l'emploi de la méthode différentielle, bien plus sensible aux perturbations que la méthode d'enregistrement directe. Dans le cas de l'enregistrement des dilatations on compare l'alliage ou le corps à étudier à un barreau-étalon dont la loi de dilatation est parfaitement connue dans l'intervalle de températures considérées. L'appareil est construit de manière que la dilatation puisse enregistrer automatiquement sur une plaque photographique. Les ordonnées des courbes représentent la différence des

dilatations du corps étudié et de l'étalon. Les abscisses donnent les températures en fonction de la dilatation de l'étalons

Description de l'appareil ⁽¹⁾. — « Deux tubes identiques, T_1 et T_2 de silice fondue (25 cm. de longueur et 5 mm. de diamètre intérieur) fermés à un bout, sont juxtaposés et mastiqués à leur extrémité ouverte à une douille D, rendue solidaire de la tête de l'instrument. Leur plan de symétrie commun est vertical. L'extrémité fermée est engagée dans le tube de porcelaine d'un four électrique à résistance, capable de réaliser une température uniforme sur une certaine longueur. Les tubes contiennent les échantillons ; ceux-ci sont des cylindres de 4 mm. de diamètre, terminés d'un côté par une section plane, de l'autre par une pointe arrondie qui bute contre le four hémisphérique des tubes de silice. Deux petites tiges de silice, sollicitées par des ressorts de rappel s'appuient sur la face plane des échantillons et transmettent leur allongement à deux tiges d'acier trempé θ_1 et θ_2 . Les déplacements de ces tiges par rapport à la platine P (supportant la partie optique) ne sont autres que les dilatations des éprouvettes rapportées à la silice fondue.

« Un levier optique L porteur d'un miroir M, amplifie ces dilatations. Il est pivoté sur trois points : p_1 , p_2 , p_3 . disposés au sommet d'un triangle rectangle. La pointe p_1 de l'angle droit repose dans une très petite crapaudine creusée à l'extrémité de l'axe de la tige correspondant à l'étalon ; p_2 s'appuie sur la face terminale plane, très bien polie, de l'autre tige (correspondant à l'échantillon à dilater). La pointe p_3 est astreinte à demeurer dans une rainure gravée dans un bloc d'acier trempé porté par la platine.

« Le prolongement de la rainure rencontre l'axe de la tige correspondant à l'étalon. Par construction la droite OX prolongeant la rainure est horizontale quand l'appareil est de niveau.

⁽¹⁾ CHEVENARD, *Rev. métallurgie*, vol. XV, sept.-oct. 1917.

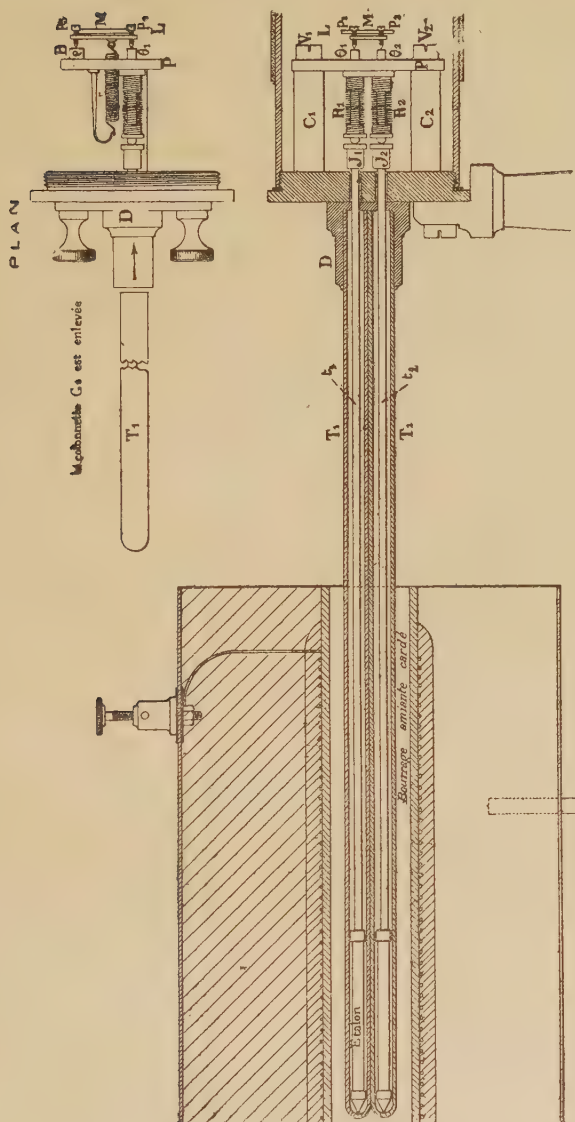


Fig. 1.

« Le mouvement complexe du levier optique produit par la dilatation des éprouvettes équivaut à une rotation autour de OX proportionnelle à la différence de déplacement de p_1 et p_2 et une rotation autour de l'axe vertical OY proportionnelle au déplacement de p_2 . L'image d'un point lumineux fixe dans le miroir, décrit alors une courbe plane; l'abscisse mesure à une constante près, la dilatation de l'étalon et l'ordonnée la différence des dilatations des deux échantillons. Cette courbe s'inscrit sur une plaque photographique.

« Le grand côté du triangle $p_1 p_3$ mesure 15 mm. ; le petit côté 7 mm. Le miroir concave a une courbure de 105 cm. L'amplification de 140 fois suivant l'abscisse, atteint 300 fois dans le sens de l'ordonnée. Malgré cette sensibilité élevée il

est possible, par un choix convenable de l'étalon, de conserver aux diagrammes des dimensions restreintes. »

La source ponctuelle¹ était obtenue dans le montage que j'ai utilisé par l'emploi d'une lampe électrique à filament droit ; le diaphragme de 1/10 mm. était le même que dans l'appareil de Chevenard. Pour enregistrer le temps, quand cela était nécessaire, je faisais fonctionner à la main un écran mobile surmontant le diaphragme et démasquant alors une petite fente de 2 mm. de longueur, ce qui se traduit sur la courbe par un petit trait vertical.

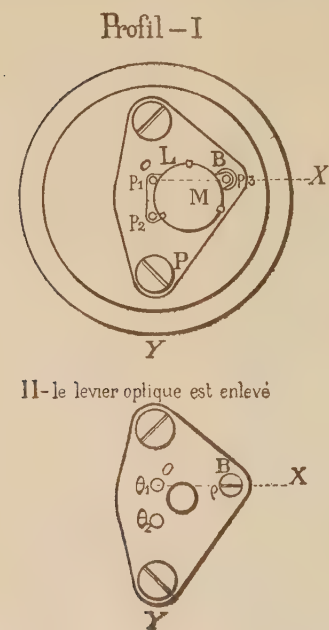


Fig. 2.

Le four électrique que j'ai construit spécialement pour permettre l'emploi de l'appareil

modifié a un diamètre de 30 mm. Le fil résistant en nichrome est enroulé sur une longueur de 28-30 cm. Comme c'est la règle, les enroulements sont plus rapprochés aux deux extrémités pour compenser les pertes de chaleur.

L'appareil et le levier optique sont représentés figure 1 et figure 2.

Appareil modifié. — Pour permettre l'étude de la dilatation des corps comme la silice, qu'il était impossible de ramener aux dimensions réduites nécessitées par l'appareil tel qu'il vient d'être décrit, j'ai dû faire subir une transformation à la tige de silice supportant l'échantillon à dilater. A cet effet j'ai coupé le tube correspondant à l'échantillon à 8 cm. environ de l'extrémité; sa longueur se trouve par conséquent réduite à environ 17 cm. Au tube ainsi raccourci, j'ai soudé une pièce, également en silice fondue ayant la forme d'un U renversé (voir figure 3). A l'intérieur de cet U se trouve une pointe en silice contre laquelle vient s'appuyer l'échantillon à dilater, l'autre extré-

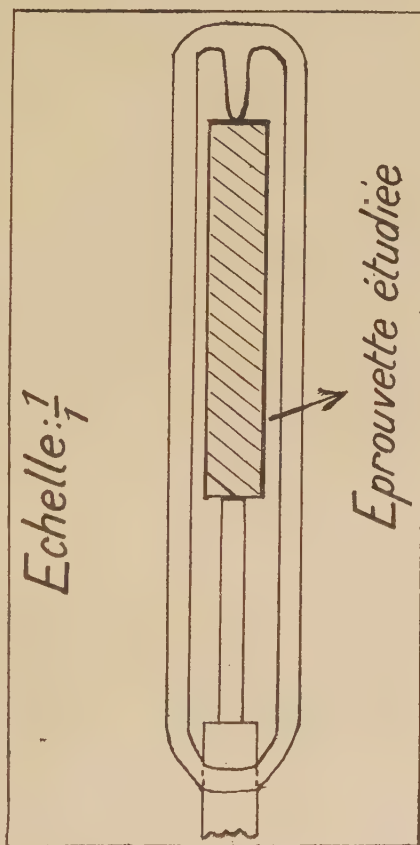


Fig. 3.

mité, s'appuyant comme dans l'appareil original sur le poussoir de silice. Le barreau soumis à la dilatation repose sur le tube inférieur de silice (correspondant à l'étalon). La pièce en U étant soudée au tube silice, il en résulte un système rigide, ce qui permet à la dilatation de s'effectuer exactement dans les mêmes conditions que dans le cas du tube fermé de l'appareil Chevenard.

Pour permettre d'arrêter la marche de l'expérience à une température déterminée, j'ai introduit et fixé une fois pour toutes, au niveau de l'extrémité des tubes de silice, un couple thermo-électrique étalonné au moyen de l'entectique chlorure de sodium et chlorure de potassium, eutectique cuivre-oxydure de cuivre.

Fonctionnement de l'appareil. — Pour que les courbes enregistrées ainsi soient utilisables et puissent servir à déterminer les points de transformation avec une certaine précision, il importe que les deux échantillons soient à la même température. Dans le cas de l'appareil original cette égalité est parfaitement réalisée. L'égalisation est moins bien assurée dans le dispositif décrit plus haut, mais en comparant les résultats obtenus avec deux barreaux identiques chauffés une première fois dans l'appareil original, une seconde fois dans l'appareil modifié, on constate que l'écart entre les deux branches est relativement faible, de l'ordre de 1 mm. correspondant à une erreur de 10° au plus. On peut voir sur une courbe relative à la silice amorphe par exemple que la branche correspondant à l'échauffement et celle correspondant au refroidissement sont à peine décalées et se confondent même sur presque toute leur longueur. On peut en conclure que l'égalisation de température est satisfaisante.

Interprétation des courbes. Transformation en courbes vraies. — De ce qui a été dit plus haut relativement à la construction de l'appareil, il résulte que l'on obtient des courbes différentielles qu'il faut transformer en courbes vraies dans bien des cas : par exemple pour le calcul du coefficient de

dilatation, ou encore pour avoir la mesure en valeur absolue d'un changement de longueur dû à une transformation allotropique, etc.

1^o *Température.* — On a vu que les abscisses sont données en fonction de la dilatation de l'étalon. Si le coefficient était le même dans tout l'intervalle des températures, on aurait dans tout l'intervalle considéré des longueurs égales correspondant à un même intervalle de température. Il n'en est pas ainsi. L'étalon choisi est un alliage de nickel et de chrome, à 10 o/o de chrome, dit Baros, alliage qui jouit de propriétés remarquables. Le point de transformation du nickel est rejeté par la présence du chrome à -175° ; il possède une résistance mécanique considérable, même à haute température. Sa limite élastique est de 20 kg. par millimètre carré à 800° . Autre propriété précieuse, il ne s'oxyde que très faiblement; après plusieurs centaines d'essais la couche d'oxyde dont il est recouvert est à peine sensible. Enfin le Baros a une courbe de dilatation exactement réversible: dès le second cycle $15-900^{\circ}$ le retour au zéro est rigoureux. Le coefficient de dilatation du Baros a été déterminé par M. Ch.-Ed. Guillaume au Bureau international des poids et mesures. D'après ces mesures, on a :

Coefficient à 0° :

$$\alpha = 12,925 \times 10^{-6}$$

$$\beta = 4,16 \times 10^{-9}$$

Avec ces données il est possible de calculer les valeurs de l'allongement de l'étalon de 5 cm. à différentes températures, par exemple de 100 en 100 degrés. En multipliant les nombres ainsi calculés par l'amplification propre à l'appareil, on obtient des valeurs qui représentent les abscisses des courbes pour chacune des températures considérées. On pourra donc, sur toutes les courbes examinées, déterminer la température à laquelle se passe une transformation. Pour cela il suffira de placer une feuille de papier quadrillé sur laquelle on aura

tracé au préalable une droite parallèle à l'axe des X (dans le cas de la plaque 13×18 employée, le bord inférieur de la plaque) sur laquelle les longueurs correspondant à 100° , 200° , 300° , etc... auront été notées.

Dans le tableau suivant, je donne les valeurs des abscisses aux différentes températures, calculées d'après la formule précédente (Baros de 5 cm. ; amplification de 140).

Températures	Abscisses en centimètres
0°	0
100°	0,94
200°	1,94
300°	3,00
400°	4,12
500°	5,30
600°	6,54
700°	7,86
800°	9,20
900°	10 63
1.000°	12,23

La détermination des températures est donc des plus faciles ;

2° La transformation de la courbe obtenue sur la plaque photographique en courbe de dilatation vraie peut se faire très facilement. On peut envisager la transformation de deux manières différentes :

a) On peut conserver la courbe obtenue sur la plaque et de celle-ci passer à la courbe vraie en se rappelant que les ordonnées représentent pour chaque point la différence entre la dilatation de l'éprouvette examinée et celle du Baros. On pourra tracer la courbe sur une feuille de papier à décalquer et pour un certain nombre de points, ajouter à l'ordonnée de la courbe, l'ordonnée du Baros pour la même température. Pour s'éviter la peine d'un calcul fastidieux, on peut

tracer une fois pour toutes la courbe représentant la dilatation du Baros. Si l'on se rappelle que l'amplification de l'appareil, pour les ordonnées est de 300, on tracera sur une feuille de papier quadrillé la courbe de dilatation pour l'étalon de 5 cm. de la manière suivante :

En abscisses, les longueurs précédemment calculées et qui donnent les différentes températures ; en ordonnées, les valeurs obtenues pour $t = 100^\circ, 200^\circ$, etc... de l'allongement du Baros, compte tenu du fait que l'amplification est 300.

On obtient ainsi une droite.

En plaçant la courbe décalquée sur la feuille de papier quadrillée sur laquelle on a tracé la courbe du Baros (qui a même échelle de températures) on passera facilement de la courbe différentielle à la courbe vraie, en ajoutant aux ordonnées des points choisis sur la courbe, les ordonnées correspondantes du Baros.

b) Si l'on veut tracer la courbe de la manière habituelle, c'est-à-dire en portant en abscisses des longueurs équidistantes pour un même intervalle de température, il faut tracer toute la courbe point par point ; voici comment on peut procéder dans ce dernier cas. On commence par fixer un certain nombre de points sur la courbe différentielle. On lit les températures correspondantes, puis l'on mesure les ordonnées de chacun de ces points. Avec ces données on fait un tableau. Aux ordonnées ainsi déterminées, on ajoute l'ordonnée correspondante du Baros, mesuré pour chaque point considéré sur la courbe tracée sur le papier quadrillé. On obtient ainsi une troisième colonne du tableau, contenant les valeurs des ordonnées de la courbe vraie pour chacun des points envisagés. Avec un nombre de points suffisamment rapprochés, on obtient ainsi une courbe suffisamment exacte.

Dans le tableau ci-dessous je donne les ordonnées de l'étalon (pour une longueur de 5 cm.) pour une amplification de 300 :

Température	Ordonnées en centimètres
—	—
0°	0
100°	2,01
200°	4,16
300°	6,43
400°	8,82
500°	11,35
600°	14,01
700°	16,84
800°	19,70
900°	22,76
1.000°	26,19

Préparation des éprouvettes. — Etant donné l'appareil dont je voulais me servir pour faire mes mesures; il était indispensable de trouver un moyen pratique de faire des éprouvettes ayant des dimensions assez réduites et présentant une résistance suffisante pour ne pas s'effriter sous la poussée du dilatomètre.

Les matières employées étant généralement pulvérulentes, il était nécessaire de les agglomérer. J'ai essayé d'abord dans ce but l'argile, mais j'ai finalement adopté le silicate de soude.

Avec 5 o/o d'argile les éprouvettes n'avaient pas la résistance voulue; avec 10 o/o d'argile la résistance était suffisante mais la correction à faire pour tenir compte d'une proportion aussi forte eut été trop considérable et par suite incertaine.

J'ai obtenu de bons résultats avec le silicate de soude du commerce à 36°, additionné d'un peu d'eau pour faciliter le travail de la pâte. La quantité du silicate de soude solide nécessaire était au maximum de 5 o/o du poids de la substance à agglomérer. Je donne plus loin des résultats des

mesurés de dilatation comparatives, qui montrent l'influence négligeable de cette petite proportion de silicate.

Pour mouler la pâte en baguettes, j'ai tout d'abord essayé de moules en plâtre cylindrique, mais la compression n'était pas suffisante, et le démoulage difficile.

J'ai obtenu finalement de bons résultats par l'emploi d'un petit moule en laiton de section rectangulaire dans lequel la matière pulvérisée était fortement agglomérée au moyen d'une presse. Pour faciliter le démoulage, j'introduisais au préalable dans le moule une feuille de clinquant. Après séchage à l'étuve, l'éprouvette agglomérée se détachait toujours très facilement de cette feuille de clinquant.

On devait enfin donner à cette petite éprouvette les dimensions exactes nécessaires exigées par l'appareil de dilatation. Dans certains cas, par exemple avec des éprouvettes de sable aggloméré, la résistance de ces éprouvettes est suffisante pour permettre le polissage des extrémités sur du papier émeri assez fin, l'éprouvette étant simplement tenue avec précaution ; dans d'autres cas, par exemple avec la silice précipitée ou avec de la cristobalite, donnant des éprouvettes très fragiles, il a fallu les imprégner de gomme-laque fondue avant d'achever le polissage.

Dimensions des éprouvettes. — Les éprouvettes qui ont servi à une expérience avaient environ 8 mm. de côté. Dans tous les cas où il n'est pas spécialement question de leur longueur, j'ai employé les éprouvettes ayant une longueur de 49 mm. 5. Au lieu de 50 mm. qu'elles auraient dû avoir pour être de la longueur du baros étalon ; cela pour la raison suivante : la pression exercée par le ressort de rappel par l'intermédiaire du poussoir de silice sur l'éprouvette est assez forte pour permettre à la pointe contre laquelle vient buter l'autre extrémité de l'éprouvette de pénétrer dans la matière ; cela rend les mesures impossibles. Pour éviter cet inconvénient je plaçais mes baguettes entre deux lamelles de nickel ayant ensemble environ 0 mm. 5 d'épaisseur. En procédant

ainsi la pression était uniformément répartie et la pénétration évitée. La cause d'erreur due à la présence de ces lamelles est très petite, puisque la longueur des éprouvettes n'est changée que d'un centième.

Dilatation du silicate de soude. — Avant de donner mes résultats sur les expériences faites avec la silice amorphe, je donnerai quelques chiffres relatifs du silicate de soude, seule, la dilatation propre de cet agglomérant pouvant modifier celle des éprouvettes.

Voici les chiffres obtenus rapportés pour une longueur de 100 mm.

Température	Accroissement de longueur
—	—
100°	0 mm. 114
200°	0 234
300°	0 366
400°	0 514

D'où l'on tire pour le coefficient de dilatation la valeur

$$12,6 \times 10^{-6}.$$

Soit un coefficient environ 20 fois plus grand que celui de la silice amorphe.

La courbe de dilatation du silicate de soude présente une singularité :

Avant de se ramollir vers 440°, la dilatation devient d'abord plus rapide, puis elle s'arrête et enfin la masse s'affaisse. J'ai noté le même phénomène sur tous les échantillons au nombre de quatre que j'ai soumis à la dilatation. Le même phénomène s'observe avec d'autres silicates, dont je parlerai.

CHAPITRE III

SILICE

Généralités. — Au point de vue de ses variétés allotropiques — le seul qu'il y ait lieu d'envisager ici — la silice est un des corps qui en possède le plus grand nombre. Chacune de ces variétés allotropiques présente elle-même des transformations allotropiques caractéristiques de chaque variété.

Avant d'aborder l'étude de dilatation de la silice, il est nécessaire de donner un résumé de nos connaissances actuelles sur les différentes variétés de ce corps.

A l'état naturel, la silice non combinée se rencontre sous l'une des formes suivantes :

1° *Quartz.* — Le quartz se trouve parfois à l'état de pureté absolue, il est alors incolore, transparent; le plus souvent il contient différentes impuretés et forme des masses opaques : les sables, les quartzites, le grès. La densité du quartz est de 2,65.

2° *Calcédoine.* — La calcédoine est une variété de quartz moins pure que la précédente, pouvant contenir jusqu'à 6 ou 7 o/o d'impuretés. Suivant ses aspects et les conditions de son gisement, la calcédoine porte différents noms : silex, agate, opale, etc. La densité varie de 2,55 à 2,58.

3° *Tridymite.* — Cette variété de silice se trouve à l'état naturel sous forme de tous petits cristaux dans les roches volcaniques. Sa densité est de 2,28.

4° *Cristobalite.* — La cristobalite est la variété de silice la plus rare à l'état naturel. Elle ne se rencontre qu'exceptionnellement. Mais on l'obtient très facilement au laboratoire. Sa densité est de 2,34.

5° Indépendamment des variétés naturelles de silice, nous obtenons par préparation au laboratoire ou par fabrication industrielle les deux variétés suivantes :

Silice calcinée. — La silice calcinée s'obtient dans le laboratoire par déshydratation des silices hydratées. Elle est analogue, comme je le montrerai plus loin, à la silice amorphe vitreuse.

Silice vitreuse. — En portant l'une quelconque des précédentes variétés de silice à une température voisine de 1.800° , on obtient une masse vitreuse qui reste telle par refroidissement rapide. Sa densité est de 2,20.

Silice amorphe. — Les chimistes désignent habituellement sous le nom de silice amorphe la silice précipitée et calcinée. La seule raison de considérer cette silice, ainsi préparée, comme amorphe, c'est que l'on ne peut y distinguer, ni à la vue simple, ni au microscope, des cristaux de forme déterminée. Or, on sait que beaucoup de précipités de forme semblable, comme le sulfate de baryte, dit amorphe, sont en réalité parfaitement cristallisés. Ils possèdent toutes les propriétés physiques des cristaux de barytine.

M. H. Le Chatelier ⁽¹⁾ avait signalé que la silice calcinée pourrait bien être cristallisée et que des mesures de dilatation permettraient sans doute de trancher la question. Il ne serait pas impossible, ajoutait-il que suivant la température de calcination on obtienne telle ou telle variété.

La silice amorphe vitreuse a déjà été étudiée par plusieurs savants. M. H. Le Chatelier en opérant sur de la silice amorphe agglomérée au moyen de 2 o/o de chaux, a obtenu les résultats suivants pour une longueur d'éprouvette de 10 cm.

Température	Dilatation
15°	0
270°	0,2
570°	0,35
600°	0,41
900°	0,45

⁽¹⁾ *La silice et les silicates*, p. 28.

⁽²⁾ *G. R.*, t. III, p. 123, 1890.

Les coefficients moyens calculés d'après ses mesures entre 0° et 500° sont :

$$\alpha = 0,7 \times 10^{-6} \quad \text{et} \quad \alpha = 0,5 \times 10^{-6}.$$

Plus récemment Holborn et Hennig⁽¹⁾ ont donné :

$$\alpha = 0,54 \times 10^{-6}.$$

Le coefficient calculé d'après mes propres expériences se rapproche de ce dernier nombre.

Expériences. — Pour élucider la question de la nature de la silice précipitée, j'ai fait un assez grand nombre de mesures sur des échantillons de silice de différentes provenances. Ainsi, j'ai opéré avec de la silice vitreuse pulvérisée et agglomérée en baguettes, avec de la silice précipitée du silicate de soude par un acide, et finalement avec de la silice préparée par décomposition du fluorure de silicium sous l'action de l'eau.

Cette silice était calcinée à une température inférieure à 900° au lieu de 1.000°.

Dilatation de la silice

Température	$0,54 \times 10^{-6}$	Silice fondue pulvérisée et agglomérée		Silice précipitée	Silice du fluorure
		Silice fondue (tube)	Silice précipitée		
15°	—	—	—	—	—
200°	0,0099	0,010	0,011	0,012	0,010
440°	0,0230	0,023	0,020	0,022	0,024

Soit :

$$\alpha = 0,54 \times 10^{-6}.$$

De l'examen des chiffres donnés plus haut, il résulte bien clairement que les différentes variétés de silice précipitée et calcinée au-dessous de 1.000° ont toutes, aux erreurs d'ex-

(1) HOLBORN et HENNIG. *Ann. der Physik.*, t. CIII, p. 446, 1903.

(2) PFAFF. *Pogg. Annalen* 104, p. 171, 1858.

périence près, le même coefficient de dilatation que la silice vitreuse. On peut donc admettre que la silice précipitée et faiblement calcinée est bien de la silice amorphe. Je montrerai plus loin que par calcination au-dessus de 1.000° , cette silice se transforme sans changer d'aspect en une variété cristallisée.

Quartz. — La dilatation du quartz a déjà été l'objet d'un très grand nombre de mesures. Les premières sont celles de Pfaff qui a trouvé pour le coefficient de dilatation linéaire entre 0° et 100° :

parallèlement à l'axe principal :

$$8,073 \times 10^{-6}$$

perpendiculairement à l'axe principal :

$$15,147 \times 10^{-6}.$$

Un peu plus tard, Fizeau ⁽¹⁾ a donné les résultats suivants à 40° :

parallèlement à l'axe principal :

$$7,81 \times 10^{-6}$$

perpendiculairement à l'axe principal :

$$14,19 \times 10^{-6}.$$

Benoit ⁽²⁾ donne les résultats suivants à 20° :

parallèlement à l'axe principal :

$$7,485 \times 10^{-6}$$

perpendiculairement à l'axe principal :

$$13,7198 \times 10^{-6}.$$

Scheel ⁽³⁾ donne des chiffres absolument semblables à ceux de Benoit :

⁽¹⁾ FIZEAU. *C. R.*, t. LXII, p. 1133, 1868.

⁽²⁾ BENOIT. *Travaux et mémoires du Bureau International des poids et mesures*, 1888.

⁽³⁾ SCHEEL. *Ann. der Physik*, t. IX, p. 837, 1902.

parallèlement à l'axe principal :

$$7,482 \times 10^{-6}$$

perpendiculairement à l'axe principal :

$$13,727 \times 10^{-6}.$$

Tammann ⁽¹⁾ a observé que la dilatation était régulière jusque vers 500° et présentait une discontinuité à ce moment.

D'après Stein ⁽²⁾ c'est à 552° qu'on observe la discontinuité.

M. H. Le Chatelier ⁽³⁾ a trouvé que la dilatation se faisait régulièrement jusqu'à 570°. A ce moment le quartz subit un accroissement brusque de longueur. Je donnerai ces derniers résultats de M. H. Le Chatelier en regard des miens pour servir de terme de comparaison.

Expériences. — Dans une première série d'expériences, je me suis servi de quartz pulvérisé et aggloméré avec 5 o/o de son poids de silicate de soude. Dans une se-

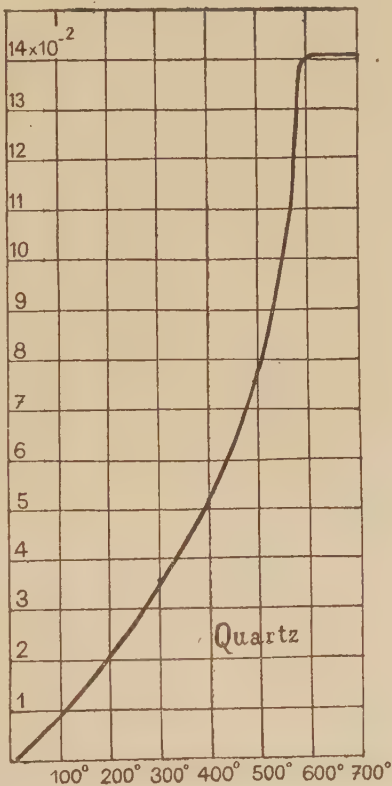


Fig. 4. — Courbe de dilatation du quartz.

⁽¹⁾ TAMMANN. *Ann. der Physik.* (4), t. X, p. 879, 1903.

⁽²⁾ STEIN. *Z. f. anorg. chem.*, t. LV, p. 159, 1907.

⁽³⁾ H. Le Chatelier, *B. Soc. minéralogie*, t. XIII, p. 112, 1890 ; *C. R.*, t. CXXX, p. 1703.

conde série de mesures j'ai utilisé une baguette taillée dans un morceau de grès ganister de Sheffield, qui comme certains autres grès possède la propriété de pouvoir être porté à plus de 600° sans éclater, comme le ferait le quartz. On sait que cela tient au fait que le grès est constitué de petits cristaux réunis entre eux par un liant.

Le tableau ci-dessous donne les résultats des mesures, ainsi qu'elles résultent de la lecture des courbes enregistrées.

La courbe reproduite (fig. 4) est celle qu'on obtient en se servant des valeurs trouvées pour le grès de Sheffield. Les allongements correspondent à une longueur de 10 cm. pour l'éprouvette.

Cristobalite. — La cristobalite est une autre variété allotropique de la silice. C'est une variété de faible densité : 2,34. On ne la rencontre que très rarement à l'état naturel : à San Cristobal au Mexique d'où lui vient son nom, à Mayen en Allemagne. Il est au contraire, très facile de le produire au laboratoire. On le trouve dans toutes les briques de silice. M. H. Le Chatelier en a trouvé également en examinant un verre au plomb ou cristal partiellement dévitrifié par un séjour prolongé aux environs de 800°.

Reproduction au laboratoire. — Pour mes expériences, j'ai préparé de la cristobalite en partant soit de la silice amorphe — précipitée ou vitreuse — soit du quartz. A 1200°-1300°, en l'absence de fondant, la transformation, quoique lente, est assez complète au bout de 4-5 heures de chauffage. En chauffant à 1500°-160° dans un four à gaz, la transformation est beaucoup plus rapide. Au bout d'une heure de chauffage, souvent même moins, la silice ou le quartz étaient entièrement transformés en cristobalite. Dans le premier cas, sa densité, déterminée par la méthode de M. H. Le Chatelier ⁽¹⁾ était de :

$$2,35 - 2,37.$$

(1) LE CHATELIER et B. BOGITCH. *C. R.*, t. CLXIII, p. 459, 1916.

Dilatation du Quartz

Tempé- rature	Quartz + 50/o silicate		Grès de Sheffield		D'après M. Le Chatelier
	α) éprouvet- te de 5 cm.; amplifica- tion 300	pour 10 cm.	éprouvette de 5 cm. $\times$ 300	pour 10 cm.	pour 10 cm.
	mm.	mm.		mm.	mm.
100	15	0.1	14	0.093	0.08
200	33	0.22	32	0.213	0.195
300	56	0.373	54	0.36	0.35
390	77	0.513	76	0.507	0.51
430	87	0.580	91	0.607	
475	100	0.667	107	0.713	
500	110	0.733	118	0.786	0.74
515	122	0.813	128	0.853	
550	146	0.973	160	1.066	
570	180	1.066	197	1.313	1.40
580	193	1.286	205	1.37	
585			207	1.38	
600	196	1.307	209	1.39	
630			211	1.406	
660			211,5	1.41	
700	197	1.313	212	1.413	1.39

Dans le second cas, la densité oscillait autour de :

2,35.

J'ai mesuré la dilatation d'un certain nombre d'éprouvettes de cristobalite agglomérée au silicate de soude.

Les résultats des mesures ainsi obtenues sont données dans le tableau ci-dessous.

Dilatation de la cristobalite

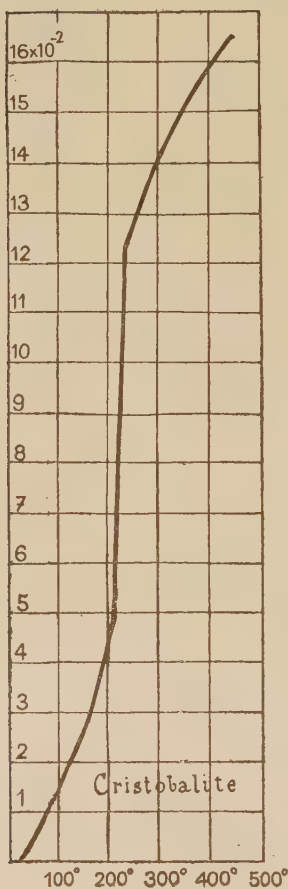


Fig. 5. — Courbe de dilatation de la cristobalite.

Température de calcination			
Température	1100°	1400°	1600°
—	en mm. pour 10 cm.		
160°	0,256	0,249	0,250
220°	0,560	0,487	0,560
240°	1,21	1,18	1,32
300°	1,25	1,23	1,45
400°	1,41	1,37	1,62

On voit que les différentes séries d'expériences diffèrent entre elles par l'importance de la transformation allotropique que subit la cristobalite entre 220°-240°. Cela tient au fait que la cristobalite obtenue par calcination à 1100° et à 1400° n'était pas entièrement transformée. La figure 5 représente la courbe de dilatation de la cristobalite obtenue à 1600°. Les allongements correspondent à une éprouvette de 10 cm.

Tridymite. — La tridymite est une variété allotropique de la silice à faible densité : 2,28. Elle cristallise dans le système

orthorombique; les cristaux de tridymite sont formés par 3 de ces petits cristaux accolés. On rencontre la tridymite à l'état naturel dans un grand nombre de roches volcaniques. Sa reproduction au laboratoire est plus difficile; j'en reparlerai à propos des relations existant entre les variétés de la silice. Si on lui fait subir une élévation de température on observe qu'elle subit une transformation réversible; elle devient hexagonale. Le phénomène a été observé par Mallard et la température de la transformation notée de 130°. Plus récemment M. Le Chatelier a fait des expériences sur la tridymite provenant de la transformation d'une brique de silice ayant servi pendant longtemps dans un four à acier. Sa composition était la suivante :

Si^2O^2 — 94 o/o

Al^2O^3 — 1

Fe.O — 2

CaO — 3

C'est avec une baguette taillée dans un fragment de la même brique que j'ai fait mes mesures.

L'examen de la courbe enregistrée permet de constater que la tridymite soumise à une élévation de température subit deux transformations très rapprochées l'une de l'autre; une première vers 110°-115°, une deuxième vers 140°-145°. Chacune de ces transformations est accompagnée d'une variation des dimensions linéaires du même ordre de grandeur. Comme pour les autres for-

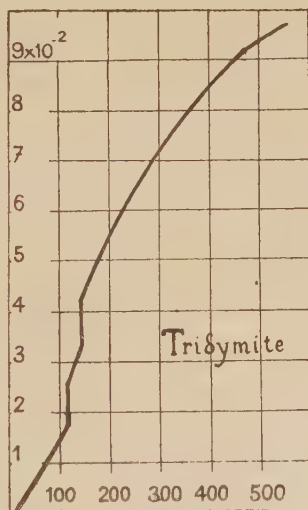


Fig. 6. — Courbe de dilatation de la tridymite.

mes cristallisées de la silice, ces transformations sont réversibles. La tridymite se présente donc sous 3 formes : tridymite α , stable jusqu'à 110° ; β stable entre 110° et 145° ; γ stable au-dessus de 145° .

Le tableau ci-dessous donne les valeurs des allongements aux différentes températures, calculés d'après la courbe enregistrée.

Dilatation de la Tridymite

Températures	Pour 5 cm. $\times 300$ en mm.	Pour 10 cm. en mm.	D'après M. Le Chatelier
		mm.	
50	12	0.08	
110	28	0.187	
115	38	0.253	
140	51	0.340	0.18-0.34
145	62	0.413	
165	72	0.480	
200	88	0.587	0.47
250	103	0.687	
280	111	0.740	
300	114	0.760	0.62
340	122		
425	138	0.815	0.80
460	141	0.920	
480	142	0.94	0.86
515	143,5	0.947	
585	144,5	0.943	0.93

La courbe des dilatations vraies tracée d'après les valeurs du tableau est reproduite sur la figure 6. La figure 7 représente la courbe de dilatation de la tridymite, d'après M. Le Chatelier. Elles ne diffèrent sensiblement que par le fait de la double transformation. — Les allongements sont calculés pour 10 cm.

RELATION DE STABILITÉ
DES VARIÉTÉS ALLOTROPIQUES
DE LA SILICE.

Les relations qui existent entre les variétés allotropiques de la silice ont donné lieu à un grand nombre de travaux, travaux dont les conclusions ne concordent pas toujours entre elles. Parmi les plus intéressants, je citerai ceux de M. Le Chatelier ⁽¹⁾, de A.-L. Day et de ses collaborateurs ⁽²⁾, de Fenner ⁽³⁾, de Tammann ⁽⁴⁾, Endell et Rieke ⁽⁵⁾, etc.

Il était intéressant de déterminer les relations existant entre les diverses variétés de silice.

⁽¹⁾ H. LE CHATELIER, Silice et silicate, *B. Soc. française de Minéralogie*, vol. XL, p. 44 (1911).

⁽²⁾ A.-L. DAY, etc., *Tscherm. Min. Petr. Mittlg*, t. XXVI, p. 187 (1906).

⁽³⁾ FENNER, Stability relations of Silica materials. *Amer. J. Sc.*, 36, t. XXXVI, 1913; Relations between tridymite and cristobalite. *Trans. Soc. glass technology*, 1919, vol. III, p. 116.

⁽⁴⁾ TAMMANN, *Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen., Math. phys. Klasse*, 1911, 30 Juli.

⁽⁵⁾ ENDELL et RIEKE, *Z. f. An. Chem.*, t. LXXIX, p. 239.

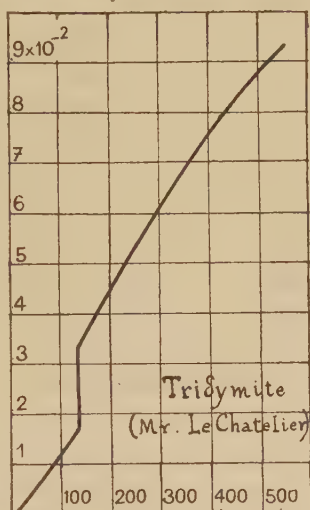


Fig. 7. — Courbe de dilatation de la tridymite d'après M. Le CHATELIER

Voici ce que j'ai pu observer au cours des expériences que j'ai faites.

1° En partant de silice amorphe ou de quartz pulvérisé et en chauffant la matière au-dessus de 1000° , sans aucun fondant, dans un creuset de terre, j'ai toujours obtenu de la cristobalite. La transformation était plus ou moins complète suivant la température atteinte et suivant la durée de chauffage. Vers 1200° - 1400° la transformation exige quelques heures ; au-dessus de 1500° elle devient beaucoup plus rapide et l'on obtient de la cristobalite de densité 2,34 au bout d'un chauffage d'une demi-heure à une heure.

2° J'ai chauffé du quartz pulvérisé en présence de tungstate de soude, dans une capsule de platine, dans la proportion de 3 à 1. La température de chauffe était de 1300° à 1400° , maintenu pendant 4 à 5 heures. La matière était débarrassée du fondant par lavage avec HCl, puis NH_4OH , puis agglomérée et soumise à un essai dans le dilatomètre. La courbe obtenue permet de constater la transformation en tridymite.

3° La tridymite ainsi préparée et chauffée sans fondant vers 1600° dans un four à gaz soufflé a donné de la cristobalite, caractérisée par sa courbe de dilatation.

4° J'ai chauffé de la cristobalite obtenue comme plus haut avec du tungstate de soude dans la proportion de 2 à 1, dans une capsule de platine à 1300° - 1400° pendant 4 à 5 heures, comme dans le cas du quartz. La matière ainsi obtenue, débarrassée du fondant m'a donné la courbe caractéristique de la tridymite.

5° Cette tridymite s'est comportée comme dans l'expérience relatée plus haut, c'est-à-dire, s'est transformée en cristobalite au-dessus de 1600° .

On peut résumer toutes ses transformations dans le tableau suivant :

1° Silice amorphe obtenue par précipitation, etc., pas de transformations.

2° Quartz $\alpha \rightleftharpoons$ quartz β à 575° .

3° Cristobalite $\alpha \rightleftharpoons$ cristobalite β à 230° - 240° .

4° Tridymite $\alpha \rightleftharpoons$ tridymite β à 110° - $115^{\circ} \rightleftharpoons$ tridymite γ à 145° .

On peut encore observer les transformations suivantes des variétés allotropiques l'une dans l'autre.

Quartz $\rightarrow$ cristobalite (sans fondant, pour $t > 1000^{\circ}$).

Silice amorphe $\rightarrow$ cristobalite (sans fondant, même température).

Tridymite $\rightarrow$ cristobalite (avec ou sans fondant vers 1600°).

Quartz $\rightarrow$ tridymite avec fondant pour $1300^{\circ} < t < 1400^{\circ}$.

Cristobalite $\rightarrow$ tridymite avec fondant (mêmes températures).

Il semble donc que la cristobalite pourrait être considérée comme la forme stable de la silice au-dessus de 1600° et jusqu'au point de fusion ainsi que l'a observé Fenner. Au-dessous de 1600° la cristobalite n'apparaît que comme forme intermédiaire et c'est la tridymite qui est la forme stable ainsi que l'a indiqué M. Le Chatelier.

Le quartz est la variété stable aux basses températures, fait bien connu et sur lequel il est inutile d'insister.

Enfin la silice précipitée est identique à la silice amorphe et se transforme comme elle dans une des variétés cristallisées par un traitement approprié.

Il résulte encore des expériences relatées plus haut que la silice donne lieu à deux systèmes de transformations ;

Les unes réversibles, propres à chacune de ses variétés allotropiques, les autres plus lentes, permettant de passer de l'une à l'autre de ces variétés.

ARGILES

Les roches plastiques, les argiles, sont le plus souvent constituées par un mélange de kaolinite, de mica, et de

quartz ; elles contiennent par conséquent une certaine quantité d'eau combinée. La température de départ de cette eau combinée étant une propriété spécifique des silicates définies, il était intéressant de mettre en évidence l'influence de la déshydratation de ces silicates sur la dilatation d'un certain nombre d'argiles. On pourrait de cette manière identifier une argile ou un mélange d'argiles servant par exemple en céramique. Pour l'étude de cette déshydratation il était donc nécessaire d'opérer sur des pâtes crues. On sait que ces pâtes subissent par dessiccation ou par cuisson un retrait ou diminution de volume, en même temps qu'elles se dilatent par élévation de température. Différents auteurs ont fait des mesures relatives, soit à la dilatation de la pâte déjà cuite, soit après le retrait après cuisson ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾.

J'ai étudié l'action de la chaleur sur un certain nombre de pâtes plastiques crues, échauffées depuis la température ordinaire jusqu'à une température voisine de 1000°.

Les différentes pâtes étudiées étaient moulées dans un moule comme celui précédemment décrit en éprouvettes d'environ 8 mm. de côté et 10 cm. de longueur puis séchées à l'air. Les éprouvettes ainsi obtenues étaient chauffées dans un four électrique. Les températures étaient indiquées par un couple thermoélectrique placé à côté de l'éprouvette.

Les variations de longueur de l'éprouvette dilatée étaient mesurées par le déplacement sous un microscope d'une échelle micrométrique attachée à l'extrémité d'une tige de silice vitreuse. Je faisais les lectures toutes les deux minutes. Voici les résultats de mes expériences.

(1) SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST. *C. R.*, t. LXI, p. 162.

(2) LE CHATELIER, HOLBORN et WIEN, etc., Sur la dilation des pâtes céramiques. *Mémoires publiés dans Contribution à l'étude des argiles.*

(3) LE CHATELIER. Sur le retrait des pâtes céramiques (*B. Soc. Enc.*, octobre 1898).

Les courbes obtenues permettent de faire les observations suivantes :

1) Dilatation jusqu'à une température variant avec chaque argile mais constante pour la même argile.

2) Dilatation plus rapide à partir de 400° pour l'argile de Salernes et le mélange quartz + argile de Cessoy + carbonate de calcium par parties égales.

3) Arrêt de la dilatation ou même légère contraction dépendant probablement de l'état d'hydratation préalable des argiles à 100° jusqu'à 200° .

Glauconie (Silicate hydraté de Fe^2O^3 , K^2O , Al^2O^3). — Dilatation faible jusqu'à 520° , ensuite contraction faible également.

Mica. — J'ai broyé le mica suivant le procédé déjà employé par Vogt ⁽¹⁾. La pâte obtenue était un peu moins plastique que le kaolin et j'ai observé une dilatation régulière jusqu'à 900° environ puis un ralentissement de la dilatation, mais pas de contraction.

Influence du Mica. — Pour mettre en évidence l'influence du mica, j'ai fait un mélange de parties égales de mica et d'argile de Cessoy (kaolinite presque pure) J'ai dilaté la pâte ainsi obtenue jusqu'à 900° et même au delà ; à cette température la dilatation devenait très faible. Aucun arrêt n'a pu être observé.

Kaolin. — J'ai observé une dilatation régulière jusque vers 580° , puis une contraction jusque vers 1000° , température que j'ai maintenue pendant une heure.

J'ai observé que la valeur de la dilatation aussi bien de la contraction variait d'une éprouvette à l'autre. Ces variations sont dues à la quantité d'eau de gâchage et la compression préalable de chaque éprouvette.

En ce qui concerne le commencement de la contraction, la température de contraction commençante a été sensiblement la même pour trois échantillons étudiés.

(1) Vogt, *B. Soc. Enc.*, mai 1897.

Les résultats de ces expériences sont figurés sur les courbes de la figure (8). Quant aux résultats ils sont résumés dans le tableau ci-dessous :

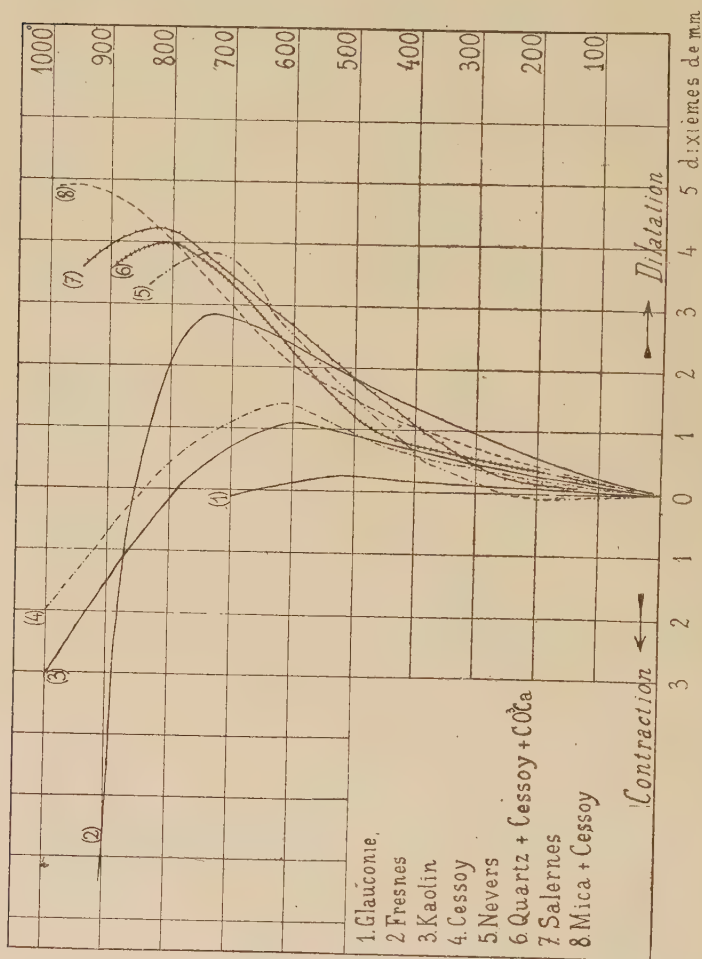


Fig. 8

Matières observées	Température de contraction
Kaolin.	580°
Argile de Cessey (kaolinite) . . .	600°

Matières observées	Température de contraction
Argiles de Fresnes	740°
Argile de Salernes	840°
Argile de Nevers	790°
Argile de Vallauris	630°
Mica	—
Argile de Cessoy + Mica	—
Argile de Cessoy + quartz + car- bonate de calcium.	800°
Glauconie (silicate hydraté de Fe^2O^3 , K^2O , Al^2O^3)	620°

De l'examen de ce tableau on voit qu'on ne peut déduire aucune relation entre la température du commencement de contraction avec la température de déshydratation des silicates d'alumine.

J'ai cru qu'il pouvait être intéressant de reprendre avec l'appareil beaucoup plus sensible dont je me suis servi au cours de mes recherches, tout au moins une de ces expériences. En dehors de l'avantage de la sensibilité plus grande les courbes étaient non plus tracées comme précédemment par points, mais enregistrées d'une manière continue, on devait obtenir des résultats bien plus exacts.

Pour faire cette expérience j'ai choisi le kaolin. La baguette soumise à la dilatation avait été séchée à l'air comme dans l'expérience relatée plus haut. Voici les résultats que j'ai obtenus :

Températures t.	Allongements pour 5 cm. en mm. Amplification : 300	Allongements pour 10 cm.
—	—	—
15	—	—
100	12	0,04
200	26	0,087
300	38	0,127
390	48	0,16
430	54	0,18
470	68	0,227
		3

Température t.	Allongements pour 5 cm. en mm. Amplification : 300	Allongements pour 10 cm.
500	62	0,206
515	54	0,18
535	34	0,112
545	30	0,1
580	26	0,85

De l'examen de ce tableau il résulte qu'à partir de 470°, la

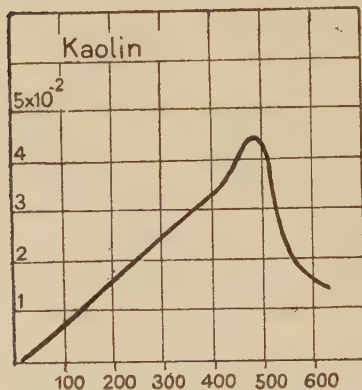


Fig. 9. — Courbe de dilatation du Kaolin.

dilatation, qui jusque-là avait été très régulière, devient beaucoup plus rapide ; la courbe passe par un maximum à 500°, décroît ensuite rapidement jusqu'à 545°. La contraction continue ensuite plus lente et régulière.

Ruby Wallach ⁽¹⁾ a étudié par l'analyse thermique les conditions de déshydratation du kaolin et d'un certain nombre

d'argiles. Il est arrivé aux conclusions suivantes :

1° Vers 100° absorption de chaleur résultant de l'évaporation de l'eau de gâchage ;

2° Une deuxième absorption beaucoup plus considérable à 450°, se terminant invariablement à 600°, et correspondant à la déshydratation de la kaolinite $2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$;

3° Une troisième, très faible entre 900° et 1000°, déjà observée par M. H. Le Chatelier et attribuée par lui à la transformation de l'alumine. Comme on peut le voir en rapprochant ces résultats des miens, la déshydratation de la kaolinite est bien mise en évidence par la méthode dilatomé-

(¹) RUBY WALLACH, *C. R.*, t. CLVII, p. 48, 1913.

tique que j'ai utilisée en dernier lieu ; la température est la même que celle observée par Wallach.

CHAPITRE IV

ALLIAGES

Constitution des alliages. — Je ne rappelle ici que quelques notions très sommaires sur la constitution des alliages ; la question nécessitant de longs développements et se trouvant traitée dans tous les ouvrages spéciaux. Je n'envisagerai que le cas des alliages binaires. Plusieurs cas types peuvent se présenter ; le plus souvent on a affaire à l'un de ces cas complexes.

1° L'alliage, par refroidissement, dépose des constituants purs ; la solidification ne se fait pas à température constante. Sur le diagramme d'équilibre, la ligne indiquant le commencement de la solidification porte le nom de liquidus ; celle indiquant la fin de la solidification s'appelle solidus. Ces dénominations sont communes à tous les alliages. Dans le cas envisagé, l'alliage est constitué à l'état solide par un mélange de deux phases ;

2° Les éléments qui entrent dans la composition de l'alliage sont miscibles à l'état solide ; ils forment des solutions solides ou cristaux mixtes : l'alliage est constitué par une seule phase ;

3° Il peut y avoir miscibilité partielle seulement à l'état solide ; l'alliage est constitué au refroidissement par une ou deux solutions solides limites et par un mélange de ces solutions ;

4° Il peut y avoir dépôt d'une combinaison définie ; ces combinaisons peuvent, à leur tour donner des solutions solides ;

5° Il existe un certain nombre de cas intermédiaires, beaucoup plus compliqués ;

6° Dans la masse solidifiée, la structure ne reste pas invariable depuis la fin de la solidification jusqu'à la température ambiante. Par exemple la solution solide peut rejeter à partir d'une certaine température le corps dissous, la combinaison peut se dédoubler, etc. Ces phénomènes sont indiqués sur le diagramme par des lignes de transition ;

7° Dans certains alliages refroidis rapidement, trempés, la structure d'équilibre ne s'établit pas immédiatement, autrement dit les transformations n'ont pas le temps de s'effectuer. Par un traitement thermique ultérieur on peut arriver à la forme stable. La méthode dilatométrique convient particulièrement bien pour l'observation de ces transformations.

Pour l'établissement du diagramme d'équilibre d'un alliage donné on a le choix entre plusieurs méthodes. En général il faut avoir recours à plusieurs procédés d'investigation ; l'analyse thermique qui donne les indications les plus complètes ne suffit pas dans bien des cas, elle doit être complétée par d'autres méthodes. Voici quelques-unes des principales méthodes d'examen utilisées.

a) L'analyse chimique.

b) L'analyse thermique qui consiste à enregistrer la vitesse de refroidissement ou d'échauffement en fonction de la température.

c) L'examen microscopique.

d) Les méthodes électriques : résistance ou conductibilité ; f. e. m. de dissolution, pouvoir thermo-électrique.

e) Les essais mécaniques.

f) La méthode dilatométrique.

Quand on étudie la variation d'une propriété physique : vitesse de refroidissement, résistance électrique, dilatation, etc., le passage par une ligne de transformation se manifeste par une discontinuité de la propriété étudiée, discontinuité qui se retrouve sur la courbe représentative, enregistrée automatiquement, ou tracée seulement par points. Chacune des méthodes énumérées plus haut met les trans-

formations en évidence, mais avec plus ou moins de netteté.

Les méthodes électriques p. ex. ont l'inconvénient d'être trop sensibles aux moindres impuretés contenues dans les éléments entrant dans la composition des alliages.

Un des principaux avantages de la méthode dilatométrique employée est qu'elle n'est pas sensible à ces petites variations dans la pureté des corps étudiés ; les anomalies enregistrées sont du même ordre et quelquefois proportionnelles aux causes qui les produisent. La sensibilité reste cependant suffisante pour permettre de mettre des transformations de très faible amplitude en évidence. Je reviendrai là-dessus dans la discussion des résultats obtenus sur les alliages étudiés.

ALLIAGES DE CUIVRE ET D'ANTIMOINE

Quoiqu'ils n'offrent pas au point de vue de leurs applications le même intérêt que la plupart des autres alliages de cuivre, ces alliages à cause de leur intérêt purement théorique ont déjà fait l'objet d'un certain nombre de recherches.

Le premier travail à signaler est l'étude de M. H. Gautier qui a déterminé la courbe de solidification ⁽¹⁾. Peu après, M. H. Le Chatelier ⁽²⁾ a étudié les coefficients de dilatation à 63° des alliages contenant 0 à 100 o/o d'antimoine. Dans cette étude M. H. Le Chatelier signale l'existence du composé défini Cu^2Sb . Un peu plus tard, Baykoff ⁽³⁾ a entrepris une étude systématique du système cuivre-antimoine et a donné un diagramme.

Ce dernier a déterminé l'existence de deux composés définis ; Cu^2Sb , déjà signalé par M. Le Chatelier et Cu^3Sb .

Le premier, Cu^2Sb , est de couleur violette. Le deuxième

⁽¹⁾ H. GAUTIER, *Contrib. à l'Etude des Alliages*, p. 93.

⁽²⁾ H. LE CHATELIER, *C. R.*, t. CXXVIII, p. 1444, 1899.

⁽³⁾ BAYKOFF, *B. soc. Enc.*, 1903, p. 626.

Cu^3Sb est gris clair. Il possède la propriété de former des solutions solides et avec le cuivre, et avec l'antimoine. Le domaine de ces solutions s'étend de 31 à 46,5 o/o d'antimoine. La combinaison Cu^2Sb fond en se décomposant à 587° ; le phénomène est analogue à la fusion d'un sel dans son eau de cristallisation (par exemple, $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$). La température de 587° est le point de transition de Cu^2Sb en Cu^3Sb ; comme 33° l'est pour la transition de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$, et la formation de Cu^2Sb , doit s'écrire :



Baykoff a signalé le premier le dimorphisme de la combinaison Cu^3Sb .

Il fait remarquer que cette transformation se transmet à la solution solide. Il désigne les deux variétés par α et β et constate que la transformation $(\text{Cu}^3\text{Sb})\beta \rightarrow (\text{Cu}^3\text{Sb})\alpha$ se fait à 407° . Cette transformation est empêchée par un refroidissement brusque, en plongeant l'alliage dans l'eau.

Les recherches précédentes concernant surtout la combinaison Cu^3Sb ; en ce qui concerne Cu^2Sb , cet expérimentateur l'a beaucoup moins étudiée.

Guertler ⁽¹⁾ a donné un diagramme établi en tenant compte de tous les travaux effectués depuis Baykoff et qui a servi de base au mémoire récent de Carpenter.

Celui-ci ⁽²⁾ a repris l'étude complète des conditions d'équilibre du système cuivre-antimoine. Le travail de Carpenter porte sur un très grand nombre d'alliage, allant d'un bout à l'autre du diagramme. L'étude de Carpenter a été faite par la méthode d'analyse thermique complétée par un examen métallographique. Le diagramme donné par Guertler, s'en trouve quelque peu modifié. Les composés γ et β sont désignés par β et β' dans le texte.

⁽¹⁾ GUERTLER, *Métallographie*.

⁽²⁾ CARPENTER, *Int. z. f. Metallographie*, t. IV, p. 300, 1913.

Les différences d'interprétation portent surtout sur la région du diagramme contenant plus de 50 o/o d'antimoine.

La méthode dilatométrique ne permet pas d'explorer cette région du diagramme, à cause de la présence du liquidus (voir figure 10).

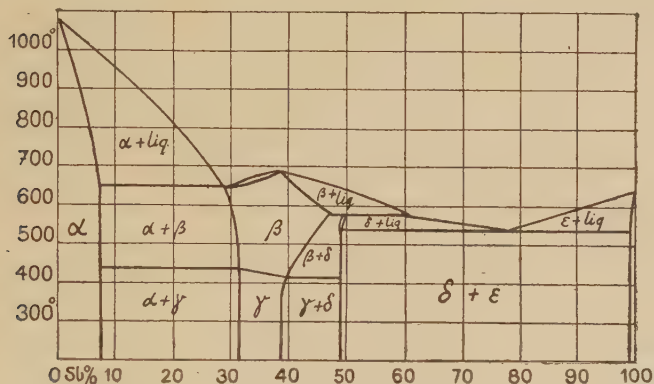


Fig. 10. — Diagramme des alliages cuivre-antimoine.

Enfin, pour terminer, il reste à parler des travaux plus récents exécutés par Kurnakoff et ses collaborateurs, et dont je n'ai pu avoir que le résumé donné par le *Journal of the institute of Metals* ⁽¹⁾.

N. Kurnakoff, P. Nabereznoff et W. Ivanoff ⁽²⁾, puis Kurnakoff et Beloglasoff ⁽³⁾ ont étudié la conductibilité électrique et la dureté des alliages de cuivre et d'antimoine. De cette étude, et de la comparaison de leurs diagrammes avec ceux de fusibilité et avec la microstructure, M. Kurnakoff et ses collaborateurs concluent à l'existence d'un point singulier correspondant à l'alliage de composition Cu^2Sb , alors

⁽¹⁾ *J. Inst. of Metals*, vol. XVI, 1916, p. 237.

⁽²⁾ KURNAKOFF, etc., *J. de la Société de Physico-Chimie Russe, Mémoires*, 2^e partie, vol. XLVIII, p. 701, 1916.

⁽³⁾ KURNAKOFF, etc., *J. de la Société de Physico-Chimie Russe, Mémoires*, 2^e partie, vol. XLVII, p. 700, 1916.

que pour l'alliage de composition Cu^3Sb il n'y a pas de point singulier dans la courbe de conductibilité électrique. Toujours d'après Kurnakoff, la courbe de fusibilité présente un maximum pour 28 o/o d'antimoine (en atomes) ou 43,2 o/o (en poids). Le composé défini Cu^3Sb correspond à 25 o/o Sb (atomes) ou 38,9 o/o en poids. Kurnakoff en conclut que le composé défini Cu^3Sb n'existe pas. On verra plus loin, d'après mes propres expériences que c'est l'existence de composé défini Cu^3Sb qui semble clairement établi et qu'au contraire Cu^2Sb n'est pas nettement marqué sur les courbes.

En résumé, Kurnakoff et ses collaborateurs admettent l'existence d'une solution solide s'étendant dans la région (32-40 o/o, en poids d'antimoine).

En l'honneur de M. Le Chatelier qui le premier a signalé l'existence d'une solution solide dans ces alliages, Kurnakoff propose la dénomination de Le Chatelite α et β pour ces deux variétés allotropiques. D'après les mêmes expérimentateurs il y aurait encore une autre solution solide dimorphe dont le domaine s'étend de 21,8 à 32 o/o d'antimoine en poids.

Voici un tableau qui donne la constitution des diagrammes de cuivre et d'antimoine, tel qu'on peut l'établir d'après les différents expérimentateurs qui se sont occupés de la question. Dans un premier tableau je donne le domaine de chacun des constituants d'après le diagramme de Guertler. Le deuxième tableau est celui qui résulte du mémoire de Carpenter, enfin le troisième est celui qu'on obtient en se basant sur les mémoires de Kurnakoff (mêmes notations que dans le mémoire de Carpenter).

TABLEAU I

Pourcentage d'antimoine (en poids).	Constituant	Constitution
0 — 38	$\alpha + \gamma$ et $\alpha + \beta$	
38	γ	Cu^3Sb .
38 — 48	$\gamma + \delta$	
48	δ	Cu^2Sb .
48 — 100	$\delta + \varepsilon$	Eutectique.

TABLEAU II

Pourcentage d'antimoine (en poids)	Constituant	Constitution
0 — 7,3	α	Sol. solide de Cu^3Sb dans Cu.
7,3 — 30,5	$\alpha + \gamma$ et $\alpha + \beta$	
30,5 — 38,9	$\gamma + \beta$	Sb.
38,9 — 48,5	$\gamma + \delta$	
48,5	δ	Cu^2Sb .
48,5 — 99,4	$\delta + \varepsilon$	Eutectique.
99,4 — 100	ε	Antimoine.

TABLEAU III

0 — 21,8	α	
32 — 40,6	$\beta_1 < 410^\circ$	Le Chatelite α , solution solide.
22 — 48,5	$\beta_2 > 410^\circ$	Le Chatelite β , solution solide.

Etude de la dilatation des alliages cuivre-antimoine. — J'ai examiné au dilatomètre un certain nombre d'alliages, le plus pauvre contenant 4 o/o d'antimoine et j'ai particulièrement insisté sur la dilatation de l'antimoine pur à cause de certaines particularités intéressantes.

Préparation des alliages. — Pour la préparation des alliages je me suis servi de cuivre électrolytique et d'antimoine que j'ai purifié moi-même au préalable. Dans ce but l'antimoine était dissout dans l'eau régale et le chlorure d'antimoine ainsi obtenu transformé en oxychlorure par addition d'eau. Ce dernier était lavé plusieurs fois par décantation puis jeté sur entonnoir et séché. Ensuite il était traité par un mélange de carbonate de soude et de charbon dans un creuset, pour l'obtention d'antimoine métallique selon le procédé indiqué par M. Guichard (1). L'antimoine ainsi obtenu ne contient plus que quelques centièmes d'impuretés.

Dans le cas des alliages riches en cuivre, je procédais de la manière suivante : Dans un petit creuset de terre j'introduisais un mélange de :

(1) GUICHARD. *Travaux pratiques de chimie minérale*, p. 60.



mélange qui a l'avantage de fondre au-dessous de 600° . Le creuset de terre était chauffé dans un petit four à gaz. Une fois la fusion du mélange précédent obtenue, j'introduisais le cuivre, puis l'antimoine. Dans le cas des alliages riches en antimoine je fondais en premier lieu l'antimoine, puis j'ajoutais la proportion voulue de cuivre.

Pour m'assurer que les alliages ainsi préparés contenaient bien les proportions voulues des deux métaux, j'en ai analysé quelques-uns d'entre eux. Après dissolution de l'alliage et séparation de l'antimoine, je dosais le cuivre électrolytiquement. L'écart entre les proportions d'antimoine calculées et celles analysées n'a en aucun cas dépassé 1 o/o.

En ce qui concerne plus particulièrement les éprouvettes d'antimoine pur, j'en ai préparé de deux sortes. Les unes en coulant le métal en lingotière pour obtenir des cristaux d'antimoine orientés. D'autres en pulvérisant préalablement le métal, pour ces dernières, j'ai procédé comme pour la silice et les argiles. L'antimoine broyé et pulvérisé était humecté avec une faible quantité de silicate de soude (2 à 3 o/o en poids environ) puis comprimé dans le moule. J'obtenais ainsi des éprouvettes suffisamment résistantes pour pouvoir être ramenées par un polissage exécuté avec précaution, aux dimensions voulues.

Pour avoir des résultats comparables entre eux dans tous les cas, j'ai dilaté toutes mes éprouvettes entre deux petites plaquettes de nickel ayant ensemble une épaisseur d'environ 1/2 mm. Ceci pour éviter la pénétration de la pointe du dilatomètre dans l'alliage aux températures élevées. Mes éprouvettes avaient à 2/5 de mm près la même longueur. Dans ces conditions les résultats obtenus d'après mes courbes sont exactes et comparables entre eux. J'ai préparé les alliages suivants :

N° 3	Cu o/o	Sb o/o	N° 5	Cu o/o	Sb o/o
1	96	4	9	52	48
2	93	7	10	50	50
3	85	15	11	48	52
4	68	32	12	45	55
5	62	38	13	25	75
6	60	40	14	3	97
7	58	42	15	1	99
8	55	45	16	0	100

L'examen des couches de dilatation révèle les particularités notées ci-dessous :

1^o Alliage contenant : antimoine 4 o/o ; cuivre 96 o/o. C'est la solution solide α . La couche ne présente aucune irrégularité jusqu'à 440°. A partir de cette température la montée est un peu plus rapide. On peut mettre ce fait en relation avec la constitution de la solution elle-même. α n'est pas une solution d'antimoine dans le cuivre mais une solution du composé Cu_3Sb dans le cuivre. Au retour le phénomène précédent est moins bien marqué. La courbe est représentée sur la figure 11.

La courbe tracée est la courbe rectifiée, c'est-à-dire

la courbe des dilatations vraies de l'alliage considérée et non pas la courbe différentielle telle qu'on l'obtient sur la plaque

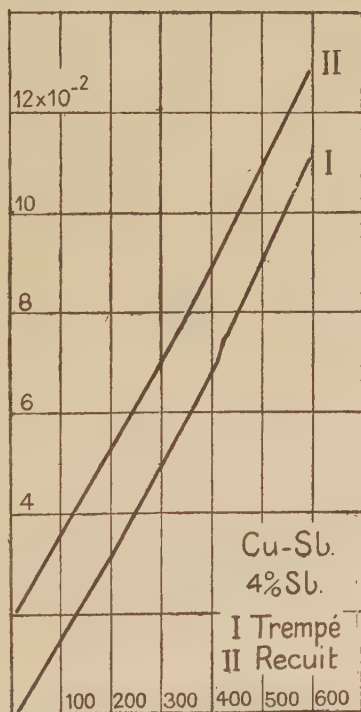


Fig. 11. — Courbe rectifiée.

photographique. Pour faciliter l'appréciation de la valeur exacte de l'importance des phénomènes dans cette série d'alliages, je représente toutes les courbes enregistrées après transformation en courbes vraies pour une longueur de 10 cm.; je donne également deux exemples de courbes telles qu'elles sont enregistrées (fig. 16 et 17).

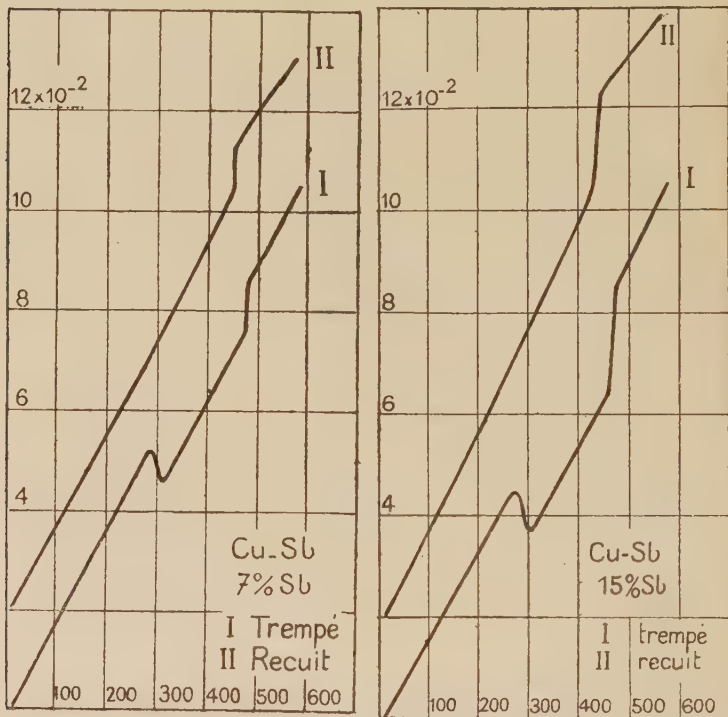


Fig. 12 et 13. — Courbes rectifiées.

2° L'alliage suivant est à 7 o/o d'antimoine. D'après le diagramme la constitution est $\alpha + \beta$, β étant la variété stable à basse température du composé Cu_3Sb . La courbe présente une particularité intéressante qui se retrouvera de plus en plus accentuée dans les courbes de dilatation des

alliages suivants, jusqu'à 50 o/o antimoine. La courbe, d'abord régulière, descend rapidement entre 290° et 300°. On savait déjà que le composé Cu^3Sb et les solutions solides qu'il forme avec un excès de Cu ou d'antimoine avaient la propriété de prendre la trempe. La descente de la courbe cor-

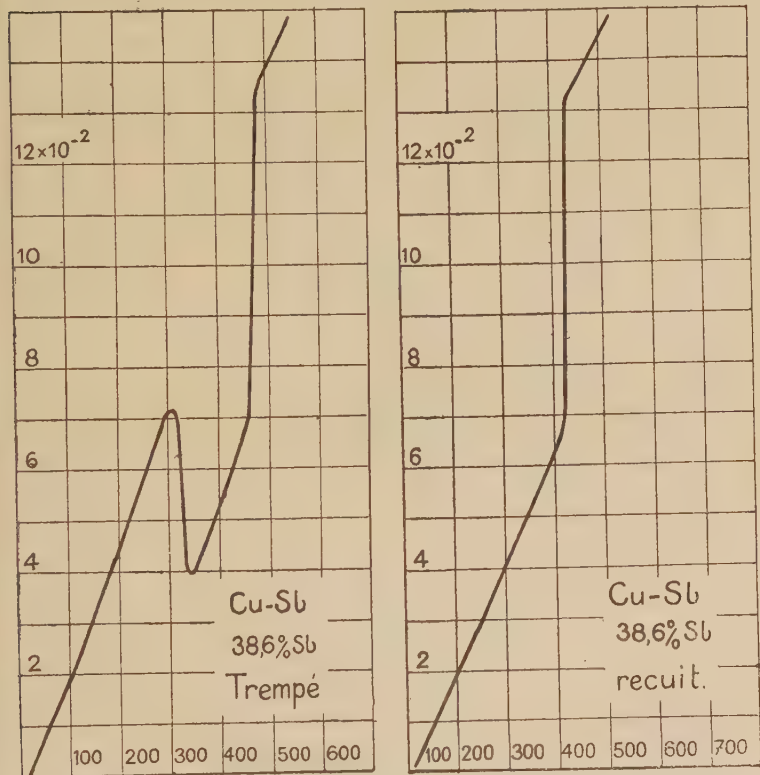


Fig. 14 et 15. — Courbes rectifiées.

respond au revenu et on le retrouvera sur tous les alliages contenant Cu^3Sb . La transformation de la variété β en β' a lieu entre 460° et 475° à l'échauffement. Au retour la même transformation se fait entre 440° et 425°. Le retard au refroidissement est tout à fait normal. La même éprouvette

dilatée une deuxième fois, donne une courbe se refermant presque parfaitement. La transformation $\beta \rightleftharpoons \beta'$ se produit aux mêmes températures que sur la première courbe, mais la trempe ne se manifeste plus par le revenu. — Voir fig. 12.

3° Alliage à 15 o/o d'antimoine. Le phénomène dû à la trempe est plus accentué que dans le cas précédent. La trans-

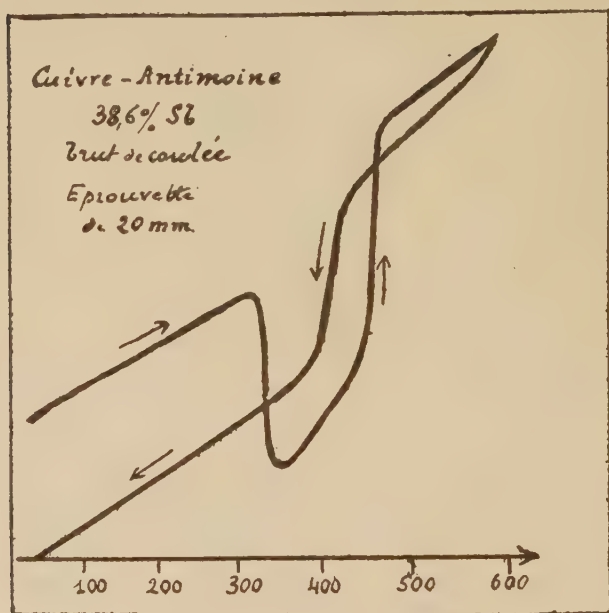


Fig. 16. — Courbes enregistrées.

formation $\beta \rightleftharpoons \beta'$ se fait de 460-480° à l'échauffement de 450-425° au refroidissement. Sur la courbe la transformation, comme on peut le voir, est beaucoup plus considérable que dans l'alliage à 7 o/o d'antimoine. — Fig. 13.

4° Alliage à 32 o/o d'antimoine. Aucune autre particularité n'est visible sur cette courbe; on verra plus loin qu'il existe une relation entre la quantité de Cu^3Sb contenu dans l'alliage et l'intensité de la discontinuité au moment de la

transformation. Les températures des points de transformation restent bien les mêmes. Comme dans les cas précédents la transformation est réversible dès la deuxième courbe lorsque la température de 520-550° a été maintenue pendant assez longtemps et que le refroidissement s'effectue lentement.

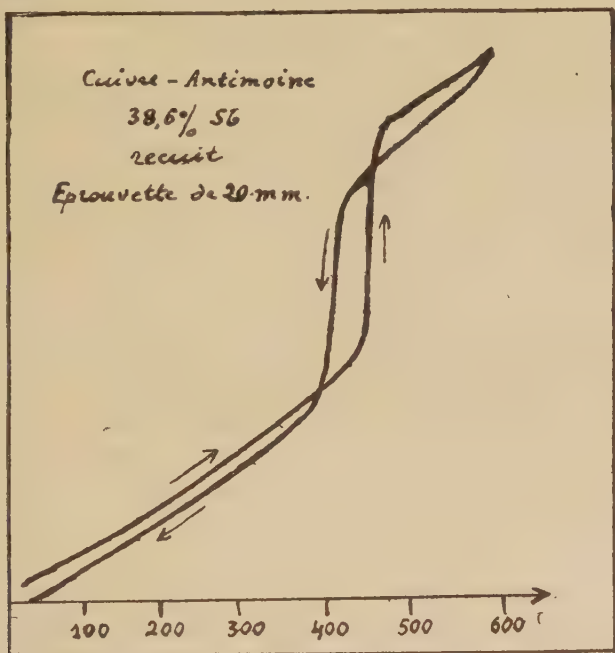


Fig. 17. — Courbes enregistrées.

5° Alliage à 38,6 o/o d'antimoine. Cet alliage correspond à la formule Cu^3Sb . On peut voir que l'importance de la transformation $\beta \rightleftharpoons \beta'$ est maxima dans cet alliage comme il résulte de la courbe n° 14. Je reviens plus loin sur ce fait qui apporte une nouvelle preuve à l'existence de Cu^3Sb , contestée par Kurnakoff. — Voir fig. 14, 15. Les figures 16 et 17 donnent les courbes telles qu'elles ont été enregistrées avec une éprouvette de 20 mm.

6° Alliage à 40 o/o d'antimoine. Malgré une composition voisine du précédent alliage, la transformation est déjà bien moins importante que l'alliage n° 5.

7° J'ai examiné ensuite toute une série d'alliages jusqu'à une teneur de 50 o/o d'antimoine. Il est inutile d'insister sur les particularités de chacun d'eux. A 50 o/o la transformation dont il a été question jusqu'ici ne se manifeste plus, c'est conforme au diagramme.

8° Les alliages à 55 o/o et 70 o/o d'antimoine correspondent au mélange eutectique ; ils n'offrent aucune particularité.

9° En ce qui concerne les alliages suivants, à 97 et 99 o/o d'Sb, il en sera question un peu plus loin, car c'est pour mesurer l'influence de petites quantités de cuivre sur la dilatation de l'antimoine que les courbes correspondantes ont été tracées.

Antimoine pur. — M. H. Le Chatelier ⁽¹⁾ avait remarqué que l'antimoine contenant une faible proportion de cuivre avait un coefficient de dilatation inférieur à celui de l'antimoine coulé en lingotière. La valeur du coefficient s'abaisse et présente un minimum pour une proportion de cuivre de 2,5 o/o en poids, puis remonte rapidement. Dans le but de vérifier ce fait que M. H. Le Chatelier attribue à la disparition de l'orientation cristalline par l'entrée de l'antimoine en solution, j'ai fait des expériences avec de l'antimoine pur, coulé en lingotière, et avec le même antimoine pulvérisé et aggloméré. Ce dernier devait me donner un coefficient de dilatation moyen.

Je donne plus bas les résultats de mes mesures ainsi que de celles de M. H. Le Chatelier qui serviront de comparaison.

Alliages	D'après M. Le Chatelier ($t \equiv 63^{\circ}$)	Résultats obtenus ($t \equiv 100^{\circ}$)
Antimoine coulé en lingotière	10×10^{-6}	10×10^{-6}
Antimoine : 1 o/o Cu	—	9,3
Antimoine : 2 o/o Cu	9,1	—

Alliage	D'après M. Le Chatelier ($t = 63^{\circ}$)	Résultats obtenus ($t = 100^{\circ}$)
Antimoine : 30/o Cu . . .	— . . .	11,7
Antimoine pulvérisé et ag- gloméré.	— . . .	8,3

Comme on peut le voir par les chiffres ci-dessus, mes résultats concordent avec ceux de M. H. Le Chatelier. Un autre fait intéressant est le suivant : On sait que les traités décrivant plusieurs variétés d'antimoine : 1^o l'antimoine ordinaire rhomboédrique ; 2^o l'antimoine jaune ; 3^o l'antimoine noir ; 4^o l'antimoine explosif. En ce qui concerne spécialement l'antimoine ordinaire métallique ; des expériences récentes de densité faites par E. Cohen le conduisent à l'opinion que l'antimoine refroidi rapidement se présente sous une forme allotropique qui se transforme vers 100^o avec une vitesse suffisante pour permettre les mesures, en une variété de densité différente. D'autres expériences encore ont conduit Cohen à la conclusion que l'antimoine usuel n'est qu'un système métastable, contenant plus de deux variétés métastables.

J'ai fait un certain nombre d'essais au dilatomètre pour voir si l'examen des courbes ne permettrait pas de mettre en évidence un point de transition ou une variation notable du coefficient de dilatation. En examinant de près les courbes que j'ai obtenues avec quatre éprouvettes différentes et en variant les vitesses d'échauffement et de refroidissement on ne peut remarquer un léger infléchissement tant à l'échauffement qu'au refroidissement. Il n'y a pas de variations notables de coefficient de dilatation et en tout cas, en admettant qu'il puisse exister plusieurs formes allotropiques d'antimoine, la sensibilité de l'appareil n'est pas suffisante pour permettre l'affirmation de l'existence d'un point de transformation.

L'ensemble des mesures effectuées sur les alliages de cuivre

et d'antimoine peuvent se résumer dans les deux tableaux ci-dessous et se représenter graphiquement sur les courbes fig. 18 et 19. Dans un premier tableau je donne les coefficients des alliages trempés et recuits, dans le deuxième les variations brusques de longueur en fonction de la composition des alliages.

TABLEAU I

Antimoine o/o	Alliages trempés	Alliages recuits
0 . . .	$16,4 \times 10^{-6}$	$16,4 \times 10^{-6}$
4 . . .	17,9	17,9
7 . . .	19,1	19,1
15 . . .	20	20,5
32 . . .	23,3	23,8
38,6 . . .	23,4	24,2
40 . . .	23,3	24,2
45 . . .	23,0	23,8
50 . . .	21,5	22,5
55 . . .	20,0	21,6
72 . . .	17,4	17,4
97 . . .	11,2	11,2
99 . . .	9,3	2,3
100 . . .	10	10

On peut remarquer qu'il y a bien un maximum de la courbe pour le composé Cu^3Sb . En ce qui concerne Cu^2Sb il n'est pas mis en évidence. On pourrait donner plusieurs explications de ce fait. Le plus simple est d'admettre que le recuit n'était pas complètement effectué.

La différence entre alliages recuits et trempés n'est pas en général supérieure à 4-5 o/o. La raison, pour les alliages se mettant lentement en équilibre est celle déjà donnée.

TABLEAU II

Composition Antimoine o/o	Variations brusques de longueur en mm. pour 10 cm.	
	Amplification 300	En pourcentage
4	à peine marquée	—
7	20.	0,07
15	58.	0,20
32	150.	0,62
38,6.	185.	0,57
40	170.	0,57
42	100.	0,33
45	80.	0,27
48	40.	0,13
50	—	—

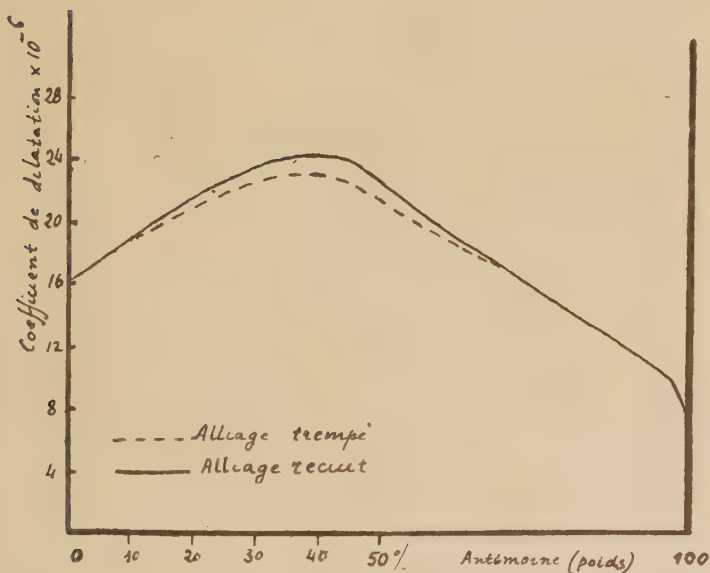


Fig. 18.

On peut remarquer que le maximum du phénomène se produit très nettement pour l'alliage dont la composition est la

plus voisine de celle du composé Cu^3Sb . La variation allotropique de Cu^3Sb est ainsi très nettement mise en évidence ; de plus c'est un argument de plus en faveur de l'existence de Cu^3Sb .

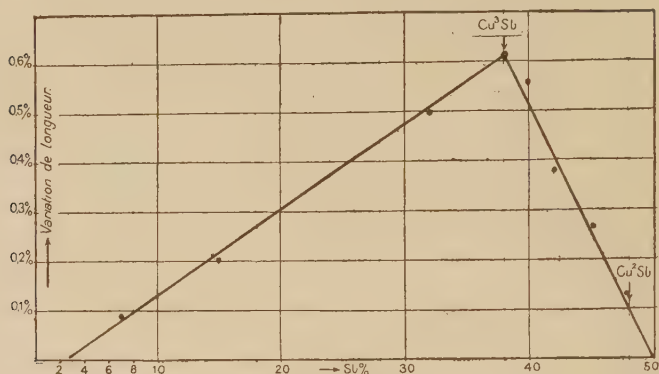


Fig. 19.

Alliages Cuivre-Zinc (Laitons)

Avec un liquidus relativement simple, le diagramme d'équilibre des laitons est cependant très complexe, à cause des nombreuses transformations dans le solidus. Parmi ces transformations la plus intéressante est celle qui se produit à 460° dans le domaine des alliages contenant de 37 à 60 o/o de zinc. Toutes les méthodes d'investigations ont été mises en œuvre pour l'établissement du diagramme d'équilibre, seule la méthode dilatométrique n'avait pas été employée, exception faite pour les mesures de coefficient à basse température, faites il y a longtemps par Calvert et Johnson ⁽¹⁾ et qui ne sont que d'un faible intérêt.

Le liquidus a été établi par Charpy et Lucas en 1896 ⁽²⁾. Depuis les expériences sur les laitons ont été de plus en plus nom-

⁽¹⁾ CALVERT et JOHNSON, *Phil. mag.*, t. XVIII, p. 354, 1859.

⁽²⁾ CHARPY et LUCAS, *B. Soc. enc.*, 1896, p. 130.

breuses. Je rappelle seulement que c'est Roberts-Austen ⁽¹⁾ qui a fait les premières analyses thermiques et que Shepherd ⁽²⁾ après une étude micrographique a établi le premier diagramme en délimitant les domaines des solutions solides.

Plus récemment on a employé les méthodes électriques comme moyen d'investigation. Parmi ces dernières je signalerai les mesures de conductivité électrique faites au laboratoire de M. Le Chatelier par Norsa ⁽³⁾.

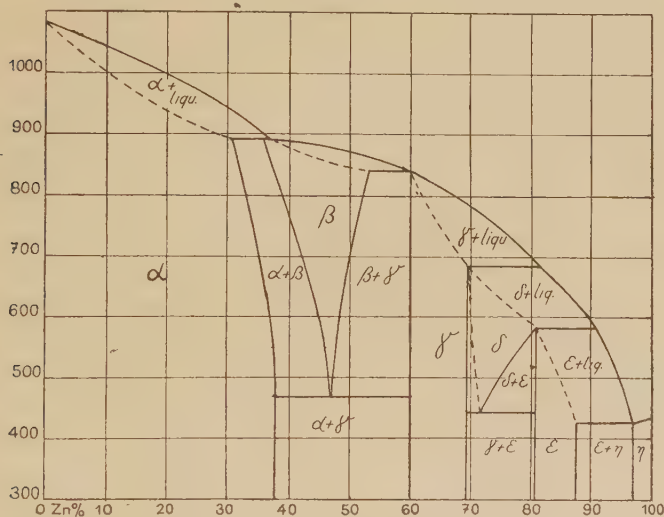


Fig. 20. — Diagramme Cuivre-Zinc.

Tous ces travaux ont abouti à situer d'une manière assez précise les différents constituants et les lignes de transition dans le diagramme Cu-Zu. Je m'en référerai pour ce qui suivra au diagramme de Carpenter (fig. 20).

Au point de vue de la méthode dilatométrique, deux régions

⁽¹⁾ ROBERTS-AUSTEN, *Proc. Inst. mech. Engin.*, 1897, p. 31,

⁽²⁾ SHEPHERD, *Journ. Phys. chem.*, t. VIII, p. 421, 1904.

⁽³⁾ NORSA, *C. R.*, t. CLV, 1912, p. 348.

peuvent faire l'objet d'expériences. La première, la plus intéressante comprend les alliages contenant 37-60 o/o de zinc, la seconde comprend les alliages plus riches en zinc de 70-80 o/o environ. Mais dans cette dernière région on se heurte à une difficulté insurmontable. Le solidus est assez rapproché des lignes de transformation et, même si les alliages avaient encore une résistance mécanique suffisante pour être soumis à la dilatation, les expériences seraient très difficiles.

En se reportant au diagramme on voit que pour la première des régions considérées les alliages, et au-dessus de la ligne de transition, on a, en allant vers les alliages, de plus en plus riches en zinc, d'abord une région constituée d'un mélange des deux solutions α et β , puis β pur, enfin des deux solutions $\beta + \gamma$. En passant par la ligne de transition β se résout suivant Carpenter⁽¹⁾ dans l'entectoïde $\alpha + \gamma$. Ce dédoublement ne se fait qu'avec une extrême lenteur, après recuits de plusieurs semaines. A l'appui de sa manière de voir, Carpenter donne un grand nombre d'expériences et de métallographies. Cette interprétation est cependant contestée par Hudson⁽²⁾ pour qui β ne se dédouble pas, mais se transforme seulement en une variété allotropique β' . M. Portevin a eu l'obligeance de me prêter un morceau de laiton à 42 o/o de zinc recuit et refroidi très lentement : plusieurs jours. L'examen micrographique permet de voir la structure entectoïde résolue sous un grossissement de 600.

J'ai soumis ce laiton à l'examen dilatométrique et j'ai pu faire quelques observations intéressantes, mais auparavant il me reste à dire quelques mots des résultats que m'ont donné les laitons que j'ai préparés et dont j'ai enregistré la courbe de dilatation. J'examinerai ces courbes en partant des alliages les moins riches en zinc.

(¹) CARPENTER. *J. Inst. of Metals* : n° 1, 1911, p. 127 (vol. V) ; un extrait de cet article a été publié dans la *Revue de métallurgie*, 1912, p.

(²) HUDSON. *J. Inst. of Metals*, vol. XII, 1914, p. 89.

J'ai préparé et examiné les alliages suivants :

no	Zn o/o	Cu o/o
1	28	72
2	42	58
3	44	56
4	46	54
5	48	52
6	59	41
7	64	36
8	75	25
9	82	18

1° Le premier alliage examiné est un laiton à 28 o/o de zinc, par conséquent une solution solide α . La courbe n'offre aucune singularité, les branches de courbe correspondant à l'échauffement et au refroidissement coïncident parfaitement.

2° Laiton à 42 o/o de zinc (recuit et refroidi lentement). Sur la première courbe (fig. 21), la portion correspondant à l'échauffement ne montre aucune irrégularité jusqu'à 600° ; au refroidissement, on peut remarquer une inflexion, très peu perceptible vers 440°-450°. En recommençant l'opération, l'inflexion, à l'échauffement, se produit vers 460°-470° ; elle est à peine marquée. Au retour elle est déjà plus nette que lors du premier refroidissement et plus accentuée qu'au chauffage. On peut interpréter ces variations en admettant que le laiton, refroidi assez rapidement dans le four du dilatomètre prend la trempe et se rapproche de ceux coulés en lingotière ; (Voir courbe II, fig. 21).

3° Laiton à 44 o/o de zinc. La dilatation est d'abord régulière ; à partir de 350° la montée devient de plus en plus rapide et la courbe présente un point d'inflexion très net à 460°-465° à l'échauffement et à 440° environ au refroidissement. Le même phénomène se reproduit plusieurs fois de suite avec le même laiton et les courbes successives obtenues sont toutes semblables. (Voir courbe III, fig. 21).

4^e Alliages à 46 o/o, 48 o/o, 52 o/o de zinc. Le coefficient, comme on peut le voir d'après le tableau donné plus loin,

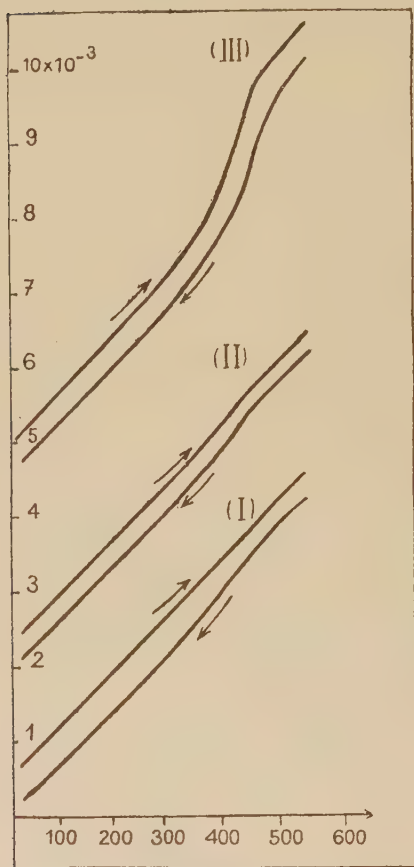


Fig. 21. — Courbes de dilatations de laïtons enregistrées.

varie un peu, mais toutes les courbes obtenues sont semblables à celle de l'alliage à 44 o/o Zn. Le passage de la ligne de transition ne se manifeste pas autrement.

Il semble que les expériences précédentes n'apportent aucun argument décisif en faveur de l'une ou de l'autre des deux hypothèses envisagées plus haut. On peut toutefois remarquer que dans le cas des changements allotropiques dans les alliages cuivre-antimoine le changement de dimension qui se manifestait au passage de la ligne de transition était considérable. On retrouve le même phénomène dans l'alliage à 75 o/o de zinc où l'un des constituants se présente sous deux formes

allotropiques ; de même dans les bronzes d'étain et dans les alliages zinc-aluminium et argent-étain que j'ai examinés la transformation allotropique est accompagnée d'une discontinuité de la courbe. Dans le cas d'une ligne de transition ne

correspondant pas à une transformation allotropique, la courbe indique le point de transition par un petit crochet plus ou moins considérable suivant les alliages. Dans les bronzes d'étain le phénomène est relativement considérable, dans les alliages cuivre-aluminium il l'est un peu moins. On pourrait admettre que dans les laitons, la transformation, beaucoup plus lente, ne se manifeste que par un changement de coefficient de la courbe, la sensibilité de l'appareil n'étant pas suffisante pour mettre en évidence le phénomène thermique dont est accompagnée la transformation ;

5° Laiton à 64 o/o de zinc. C'est la solution solide γ , excessivement cassante. J'ai eu beaucoup de difficultés à obtenir des éprouvettes de dimensions exactes. Aucune anomalie dans la courbe de dilatation, ainsi qu'il fallait s'y attendre ;

6° Laiton à 75 o/o de zinc. La courbe de dilatation de cet alliage est intéressante. Voici ce qu'on observé sur un alliage trempé : jusqu'à 280° la dilatation est régulière, mais à ce moment la courbe redescend comme pour les alliages trempés de Cu-Sb. Le phénomène s'explique en admettant que δ est une solution solide du composé Cu-Zn² dans le composé Cu-Zn⁶, qui possède deux formes allotropiques. En continuant à chauffer, on observe à 540°-550°, un allongement brusque de l'alliage tout comme dans les cas analogues mentionnés. La variation de longueur est de 0,2 o/o environ ;

7° Laiton à 82 o/o. Solution ε . Aucune irrégularité sur la courbe.

Je donne dans le tableau ci-dessous les valeurs des coefficients calculés entre 100°-200° sur les courbes obtenues après un certain nombre de traitements dans la force du dilatomètre.

Zn o/o	
0	(18,4) $\times 10^{-6}$
28	20,0
42 Recuit prolongé.	22,0
44	22,2
48	23,0

Zn o/o	
52	23,3
64	24,6
75	22
82	25,5
100	(28,1)

Les chiffres entre parenthèses n'ont pas été calculés d'après ces expériences. On peut remarquer, comme pour les alliages de cuivre-antimoine, que les composés définis manifestés par des discontinuités plus marquées des courbes obtenues par certaines méthodes électriques, ne sont pas bien caractérisés par la méthode employée.

Sur quelques-uns des alliages précédents, j'ai pu étudier l'influence du traitement thermique sur la résistivité. J'ai déjà dit que la conductivité avait été très soigneusement mesurée par Norsa ⁽¹⁾. D'autres mesures ont été faites par M. Portevin ⁽²⁾ sur un laiton trempé et recuit.

Je ne donnerai que les rapports des valeurs calculées, les valeurs absolues calculées avec mes éprouvettes n'étant pas suffisamment exactes à cause du mode de préparation de mes alliages. Il faut, en effet, pour faire les mesures électriques s'assurer d'une homogénéité parfaite de l'alliage, éviter toute trace d'impureté et employer un mode de coulée tel que les soufflures soient complètement évitées. Voici mes résultats.

Composition Zn o/o	Rapport $\frac{\text{Laiton trempé}}{\text{Laiton recuit}}$
44 o/o	$\frac{122}{100}$
48	$\frac{117}{100}$
52	$\frac{118}{100}$
64	$\frac{99}{100}$

⁽¹⁾ NORSA, *loc. cit.*

⁽²⁾ PORTEVIN, *C. R.*, t. CLV, p. 459.

Alliages Cuivre-Etain (Bronze)

Comme pour les laitons le diagramme des alliages de cuivre et d'étain ne peut être considéré comme établi d'une manière définitive.

Les indications de l'analyse thermique, de la micrographie et de toutes les autres études des alliages ont déjà été employées mais ne sont pas assez concordantes pour permettre d'établir un diagramme basé uniquement sur les résultats expérimentaux. Des interprétations sont nécessaires. Aussi y a-t-il un certain nombre de diagrammes proposés. J'ai voulu faire quelques expériences pour voir si la dilatation d'un certain nombre d'alliages poussée jusqu'au delà de 600° ne permettrait pas d'apporter quelques précisions spécialement dans la zone des alliages de 15 à 40 o/o d'étain, qui est la plus complexe.

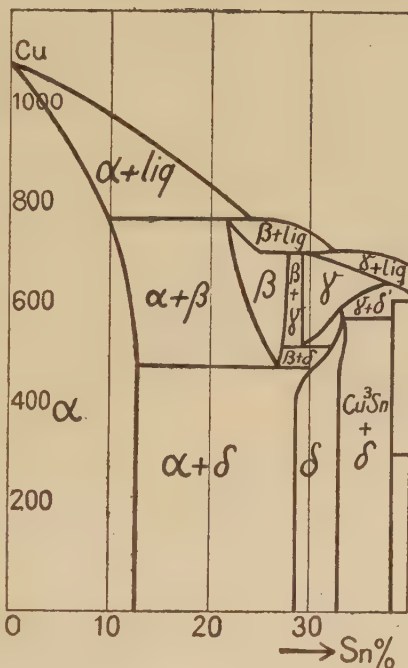


Fig. 22. — Diagramme Cuivre-Etain.

Quelques mesures de coefficients de dilatation du bronze pour des températures inférieures à 100° ont été effectuées par Calvert et Johnson ⁽¹⁾. Les composés définis Cu⁴Sn, Cu³Sn,

⁽¹⁾ CALVERT et JOHNSON. *Phil. Mag.* (4), t. XVIII, p. 354, 1859.

CuSn, qu'un certain nombre d'autres méthodes d'examen mettent en évidence, sont indiqués par des points singuliers de la courbe. Il était permis d'espérer qu'en poussant la dilatation jusqu'à 600° ou 700° on pourrait déduire de l'étude des courbes ainsi obtenues des indications intéressantes pour la région des transformations multiples dans le solidus.

Cet espoir, a été déçu, car au delà de 550° à 570° les éprouvettes ne présentaient plus une résistance suffisante. Chauffées comme les éprouvettes d'acier ou de laiton, la pénétration de la pointe du dilatomètre était telle, qu'elle laissait une empreinte profonde après refroidissement. Même en chauffant les éprouvettes entre deux plaquettes de nickel, la pression exercée par la tige de silice était encore assez forte pour provoquer un affaissement de l'éprouvette, ce qui fait que les courbes ainsi obtenues n'offraient plus aucun intérêt.

J'ai étudié successivement les alliages de composition suivante :

Numéros	Composition	
	Sn o/o	Cu o/o
1.	14.	86
2.	20.	80
3.	25.	75
4.	29.	71
5.	32,5 (Cu ⁴ Sn) .	67,5

Comme pour les autres alliages, j'ai vérifié par l'analyse la teneur en cuivre de mes alliages. Après séparation de l'étain, le cuivre était dosé électrolytiquement, l'écart entre le pourcentage calculé et le pourcentage finalement réalisé n'a jamais été supérieur à $\pm 0,8$ o/o.

Les courbes obtenues avec les alliages nos 1, 2, 3, 4 sont toutes réversibles quand on ne dépasse pas 550°. La branche correspondant au refroidissement se superpose d'une façon remarquable à celle de l'échauffement. Il n'en est plus de même quand la température de chauffage dépasse 550°. Dans

ce cas l'affaissement du barreau dilaté est d'autant plus grand que la température atteinte a été plus élevée. La courbe ainsi tracée n'a plus aucune signification. Néanmoins on peut noter que la transformation au refroidissement est quand même bien marquée. Sur les courbes correspondant aux alliages nos 1, 2, 3, 4 on peut remarquer un point de transition très nettement marqué. Le commencement de la transformation se trouve à 505° pour tous les alliages étudiés. La fin de la transformation a lieu à 515° . L'amplitude du phénomène est la même pour toutes les teneurs en étain.

Au refroidissement, la transformation se manifeste entre 500° et 480° .

La température moyenne ainsi obtenue est de 510° à l'échauffement, 490° au refroidissement, ou pour la moyenne des deux 500° identique à celle obtenue par Heycock et Neville (500°) (1). Je donne (voir fig. 23) un exemple de courbe, telle qu'on peut l'enregistrer. C'est un bronze à 25 o/o d'étain.

L'alliage à 32 o/o d'étain correspondant au composé défini Cu_4Sn se dilate régulièrement jusqu'à 590° , à ce moment ce composé subit une transformation allotropique accompagnée d'un changement de dimensions considérable. D'après mes mesures l'accroissement de longueur est 0,5 o/o. C'est un changement de dimension de l'ordre de ceux observés pour le composé Cu_3Sb dans les alliages de cuivre et d'antimoine.

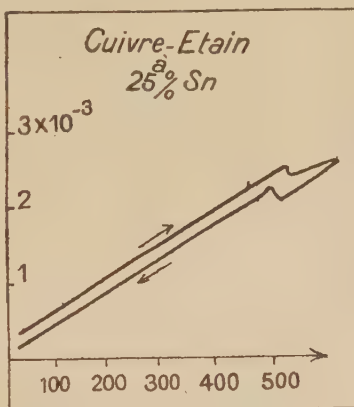


Fig. 23.

(1) HEYCOCK et NEVILLE. *Phil. Trans. Roy. Soc.* (1), t. CCH, p. 1, 1904.

Le tableau ci-dessous résume les observations que l'on peut tirer de l'examen des courbes de dilatation des bronzes étudiés.

Teneur en étain	Transf. à l'échauff.	Transf. au refroidiss.	Coeff. de dilat. entre 100° et 300°	Changement de dimension dû à une transformation
14	505-515	500-490	$19,5 \times 10^{-6}$	—
20	505-515	500-490	10,7	—
25	505-515	500-490	20,1	—
29	505-515	500-490	20,3	—
32	580°	550°	21,5	0,5 o/o

Il serait intéressant de refaire quelques expériences en poussant au delà de 32 o/o et en faisant varier le pourcentage de l'étain de 1 o/o entre chaque alliage. De cette façon il serait possible de définir exactement les limites de la solution γ .

Alliages cuivre-aluminium

Les alliages de cuivre et d'aluminium, intéressants au point de vue de l'étude des points de transformation, sont ceux contenant de 8-16 o/o d'aluminium ainsi qu'on peut s'en rendre compte en se reportant au diagramme d'Andrew (fig. 24).

C'est M. Léon Guillet qui le premier a fait une étude complète des bronzes d'aluminium au moyen de l'appareil de MM. Le Chatelier et Saladin et signalé l'existence de nombreuses transformations dans le solidus.

Les alliages étudiés par M. Guillet et les points de transformation observés sont reproduits dans le tableau ci-dessous :

N°	Al. o/o	Points de transformation	
		a) à l'échauffement	b) au refroidissement
1.	8,1 o/o.	490°	525°
2.	9,76 o/o.	480°	500°
3.	10,33 o/o.	400-475 et 750°	750°
4.	11,45 o/o.	390-450°	500-425
5.	13,39 o/o.	380-440°	450°

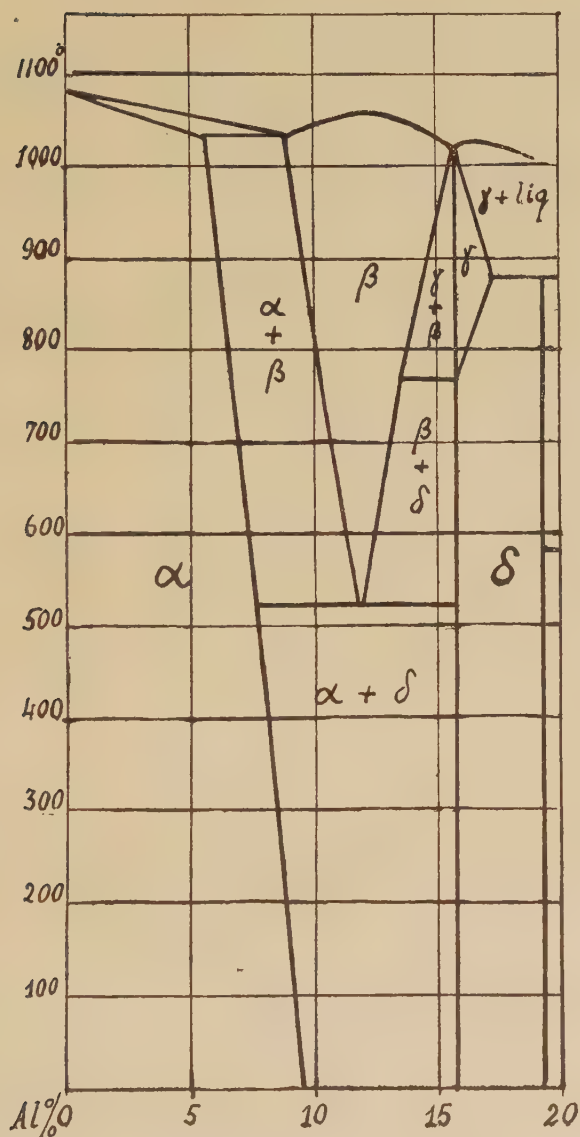


Fig. 24. — Diagramme Cuivre-Aluminium.

Tous les alliages ont un point de transformation à 750° mais il n'est net que sur le n° 3.

M. Guillet a observé que la transformation à l'échauffement paraît se faire en plusieurs stades et qu'elle est plus nette sur les courbes de refroidissement.

Le diagramme d'équilibre a été complété par les travaux plus récents de Carpenter et Edwards ⁽¹⁾ de Curry ⁽²⁾ et d'Andrew ⁽³⁾.

L'étude des points critiques des alliages Cu-Al ; spécialement celle du composé $AlCu^3$, base de la solution β a été faite par Broniewski ⁽⁴⁾ par des mesures électriques. La courbe de variation de la résistance électrique avec la température présente les mêmes anomalies que celles signalées par l'analyse thermique ou par les courbes de dilatation.

J'ai préparé une série d'alliages contenant de 9,1 0/0 à 15,2 0/0 d'aluminium que j'ai successivement soumise à l'étude dilatométrique. Ces alliages avaient la composition suivante :

N° 1.		9,1 0/0 Aluminium	
2.		9,7	—
3.		10,4	—
4.		11,1	—
5.		11,3	—
6.		11,8	—
7.		12,6	—
8.		15,2	—

Comme on peut s'en rendre compte par l'examen des courbes (fig. 25 à fig. 31), on distingue deux séries de points de transformations dans ces alliages.

(1) CARPENTER et EDWARDS. *8th. Report to the research Committee. Institution of Mechanical Engineers*, p. 179, 1907.

(2) CURRY. *J. of Phys. Chemistry*, juin 1907.

(3) ANDREW. *Somme experiments upon Copper-Aluminium Alloys. J. of the Institute of Metals*, vol. XIII, p. 48, 1915.

(4) BRONIEWSKI. *Thèse*, Paris, 1911. *Revue de Métallurgie*, t. VIII, p. 320. *C. R.*, t. CXLIX, p. 853; *Annales de Chimie et Physique*, 8^e série, t. XXV, p. 5; 1912.

1^o Une série de points de transformation se produisant vers 530^o-560^o à l'échauffement, vers 540^o-500^o au refroidissement, aussi bien dans les alliages trempés que dans les alliages recuits. C'est le dédoublement de β en $\alpha + \delta$ qui se manifeste ainsi.

2^o Une seconde transformation qui se produit le plus souvent en deux temps et qui ne s'observe que dans les alliages trempés. Cette transformation a déjà été signalée par Andrew sur ses courbes d'analyse thermique.

On pourrait l'expliquer en admettant que le constituant γ , stable à haute température et maintenu tel par la trempe donne ensuite un constituant δ (notation d'Andrew); cette transformation se produit en deux étapes quand on élève la température. La première étape se produit entre 200^o et 300^o; la seconde de beaucoup la plus importante entre 400-450^o; les températures auxquelles ces transformations se produisent semblent varier avec les conditions de trempe. En continuant à chauffer, on observe ensuite la réaction $\alpha + \delta \rightarrow \beta$ vers 500^o-560^o suivant l'alliage. Sur les courbes des alliages recuits, les anomalies dues à γ métastable disparaissent et on n'observe plus que la manifestation de la transformation entectoïde, ce qui semble confirmer notre hypothèse. — Je donne un certain nombre de courbes d'alliages de cuivre et d'aluminium, telles qu'elles ont été euegistrées. Voir figures 25-31.

ALLIAGES CUIVRE-ALUMINUM

Tableau des points de transformation observés

Composi- tion	Alliages trempés		Alliages recuits	
	Echauffe- ment	Refroidisse- ment	Echauffe- ment	Refroidisse- ment
Al. o/o				
9,1	560 ^o	560 ^o	560 ^o	
9,7	500-560 ^o	500 ^o	515 ^o	
10,4	540 ^o	510 ^o	—	—
11,1	570 ^o	540 ^o	570-660 ^o	
11,3	560-570 ^o	580-540 ^o	575-560 ^o	640-530 ^o

Composition	Alliages trempés		Alliages recuits	
	Echauffement	Refroidissement	Echauffement	Refroidissement
11,8	560°	500°	560-575°	550-500°
12,6	540°	480°	530°	490°
15	560°	510°	560°	510°

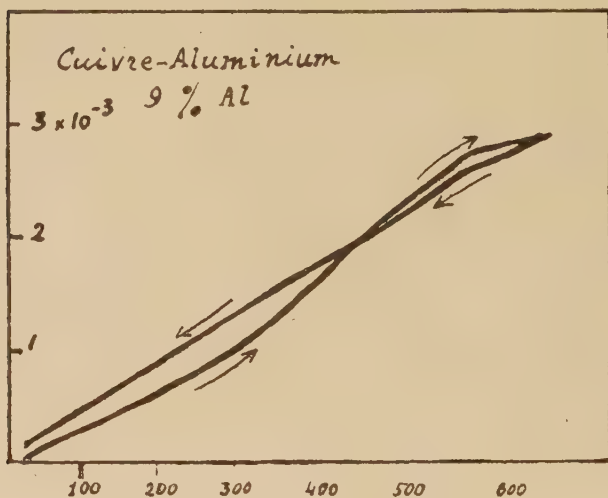


Fig. 25.

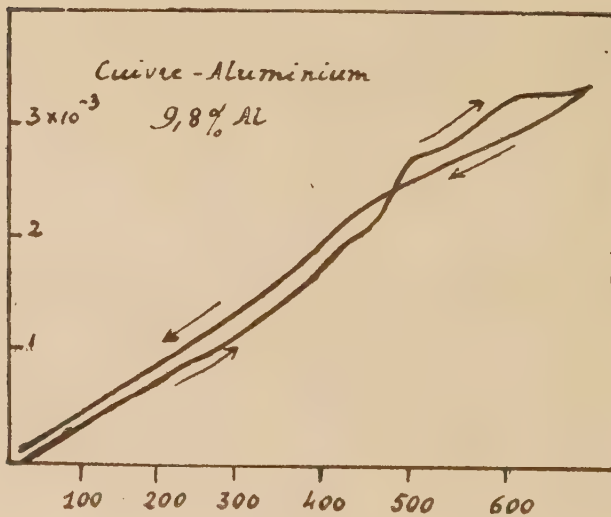


Fig. 26.

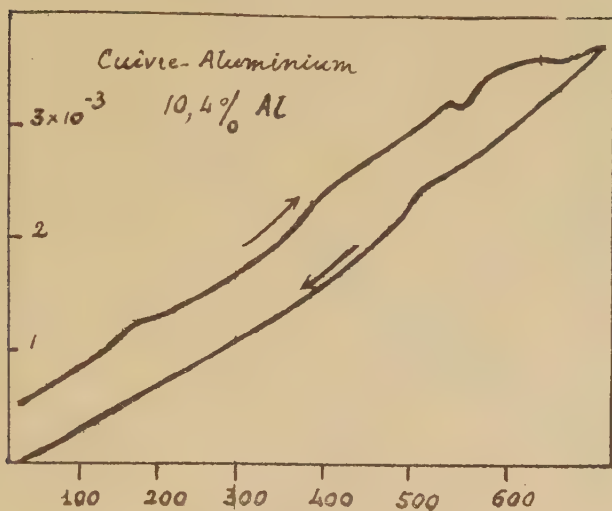


Fig. 27.

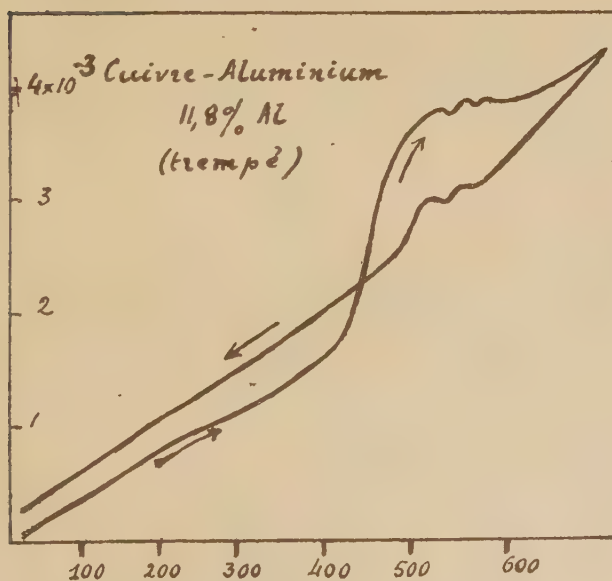


Fig. 28.

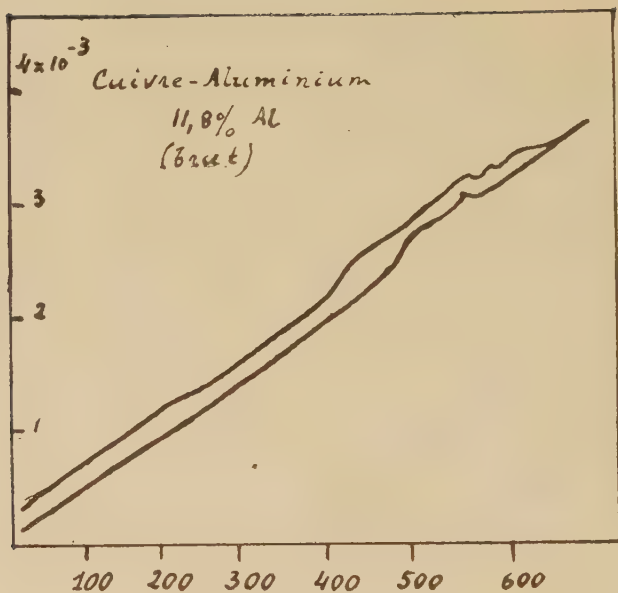


Fig. 29.

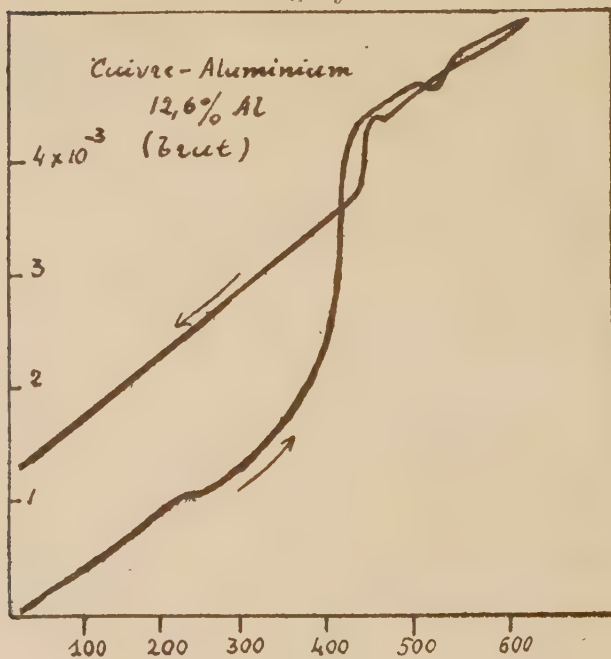


Fig. 30.

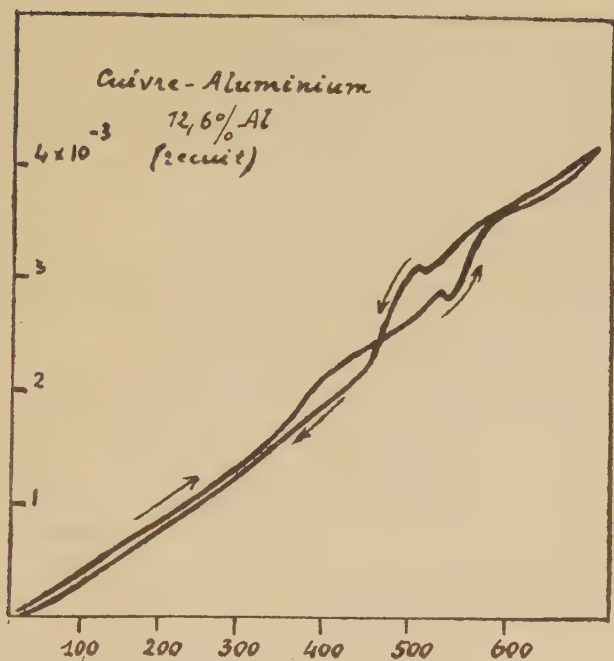


Fig. 31.

CONCLUSIONS

Au cours des expériences précédentes, j'ai appliqué pour la première fois une méthode dilatométrique permettant l'enregistrement automatique des variations de longueur à l'étude de transformations allotropiques.

La précision et la netteté des résultats ont permis de tirer un certain nombre de conclusions intéressantes aussi bien dans le cas de la silice et de ses variétés allotropiques que dans l'étude de quelques alliages. Indépendamment de la mise en évidence des phénomènes de transformations, les courbes enregistrées permettent de calculer le coefficient de dilatation du corps étudié dans tout l'intervalle des températures dans lequel a été effectuée l'expérience. On obtient

ainsi des résultats très suffisamment exacts, surtout pour des températures élevées.

1^o J'ai montré que cette méthode était d'un emploi très commode pour l'identification des différentes variétés allotropiques de la silice. Jusqu'ici, on se servait dans ce but de la mesure des indices de réfraction, de l'examen microscopique, ou de la mesure de la densité. La mesure de l'indice et de la densité sont plus difficiles que celle du coefficient de dilatation par la méthode exposée.

2^o J'ai montré que la silice précipitée avait le même coefficient de dilatation que la silice vitreuse, que par conséquent elle lui était identique. Elle est donc amorphe.

3^o J'ai fait des mesures et donné les courbes de toutes les variétés allotropiques cristallisées de la silice.

4^o En ce qui concerne plus particulièrement la tridymite, ses deux transformations réversibles à 115^o et 145^o sont bien mises en évidence.

5^o J'ai montré que la courbe de dilatation du kaolin était influencée par la déshydratation de la kaolinite.

6^o De l'étude dilatométrique des alliages, il résulte que cette méthode est d'un emploi très commode pour l'observation des transformations allotropiques, dédoublements de solutions, etc.

On est malheureusement trop souvent limité dans la température atteinte par le manque de résistance mécanique de certains alliages. Ce qui empêche d'explorer entièrement le solidus. Cette méthode est enfin très intéressante pour mettre en évidence les effets des traitements thermiques subis par les alliages considérés.

7^o Dans les alliages de cuivre et d'antimoine, j'ai montré que le composé défini Cu_3Sb existait sans aucun doute possible ; j'ai montré qu'il y avait proportionnalité entre l'amplitude de la transformation allotropique et le pourcentage en Cu_3Sb contenu dans la solution solide.

8^o Dans les alliages de cuivre et d'aluminium, j'ai montré

que les phénomènes de trempe étaient particulièrement bien mis en évidence par la courbe de dilatation. Les indications de l'analyse thermique sont particulièrement insuffisantes dans ce cas.

9° Dans les bronzes, alliages cuivre-étain, on observe très facilement la transformation allotropique du composé Cu_4Sn .

La transformation $\beta \rightarrow \alpha + \delta$ est aussi bien mise en évidence, malheureusement l'alliage est trop peu résistant et l'on ne peut explorer la région au-dessus de 550° .

10° Dans les laitons contenant de 36 à 47 o/o de zinc le dédoublement entectoïde β en $\alpha + \gamma$ a fait l'objet de nombreux travaux ; j'ai donné quelques courbes d'un laiton à 42 o/o de zinc ayant subi un traitement thermique particulier et qui peuvent contribuer à élucider cette question.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 10 mai 1920.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

F. HOUSSAY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

APPELL.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Mesure de la susceptibilité magnétique. Applications.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 10 mai 1920.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

F. HOUSSAY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

APPELL.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE PREMIER. — Allotropie	2
CHAPITRE II. — Dispositif expérimental, — Principe de la méthode	5
Appareil modifié	9
Interprétation des courbes	10
Préparation des éprouvettes	14
CHAPITRE III. — Silice	17
Relations de stabilité des variétés allotro- piques de la silice	27
Argiles	29
CHAPITRE IV. — Constitution des alliages	35
Alliages de cuivre et d'antimoine	37
Alliages de cuivre et de zinc	52
Alliages de cuivre et d'étain	59
Alliages de cuivre et d'aluminium	62
CONCLUSIONS	69

